

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 17. Januar 1931

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
ALFRED STOCK und WERNER WUSTROW-Karlsruhe: Analyse der Zersetzungsprodukte des Kohlenoxychlorides. (Experimentell mitbearbeitet von HERMANN LUX, HANS RAMSER und ALEXANDER SCHEIDER.) Mit einer Figur im Text. (21. November 1930.)	129
ALFRED STOCK, WERNER WUSTROW, HERMANN LUX und HANS RAMSER-Karlsruhe: Die Zersetzung des Kohlenoxychlorides in der Wärme. II. Mit 3 Figuren im Text. (21. November 1930.)	140
ALFRED STOCK, HERMANN LUX und WERNER WUSTROW-Karlsruhe: Die Bildung von CCl_4 aus den Elementen. Mit einer Figur im Text. (21. November 1930.)	149
ALFRED STOCK, HERMANN LUX und JOHN W. R. RAYNER-Karlsruhe: Bestimmung kleiner Mengen H und O in aktiver Kohle. Mit 2 Figuren im Text. (21. November 1930.)	158
R. D. KLEEMAN-Schenectady: Strahlung und Molekulareigenschaften. (4. November 1930.)	164
GUSTAW BIRSTEIN und NIKOLAUS LOBANOW-Warschau: Zur Kinetik der heterogenen Formiatbildung. Mit 6 Figuren im Text. (12. November 1930.)	173
HANS BODE-Kiel: Über die Salpetersäurereduktion durch Stickoxyd. I. Gleichgewicht. Mit einer Figur im Text. (12. November 1930.) .	195
HANS BODE-Kiel: Über die Salpetersäurereduktion durch Stickoxyd. II. Das elektrochemische Potential. Mit einer Figur im Text. (12. November 1930.)	201
O. HÖNIGSCHMID und R. SACHTLEBEN-München: Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte. IX. Über das Atomgewicht des Schwefels. Synthese des Schwefelsilbers. Mit einer Figur im Text. (20. November 1930.)	207
ALFONS KRAUSE und J. TULECKI-Posen: Über Ferroferrite. I. Mitteilung. Ferroferrite aus Ortho- und Meta-Ferrihydroxyd. (16. Oktober 1930.)	228
W. A. ROTH und H. HAVEKOSS-Braunschweig: Die Bildungswärme von Kobalt-II-oxyd. (18. November 1930.)	239
E. SAUER und J. HUTER-Stuttgart: Über die Umsetzung von Magnesiumsalzen mit Calciumcarbonat bei erhöhtem Dampfdruck. Mit 3 Figuren im Text. (20. November 1930.)	241
A. BENRATH-Aachen: Über die Polythermen der ternären Systeme, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbildner enthalten. III. Mit 6 Figuren im Text. (21. November 1930.)	247
W. GERLACH und E. SCHWEITZER-München: Spektralanalytische Untersuchungen zur chemischen Mikroanalyse. X. Mitteilung. Die Verwendung von Hochfrequenz zur Funkenerzeugung; der quantitative Nachweis kleinster Quecksilbermengen. Mit 9 Figuren im Text. (25. November 1930.)	255
E. GRUNER und J. ELÖD-Dresden: Das Verhalten der Kieselsäuremodifikationen und -Varietäten im Chlorstrom bei Gegenwart von Kohle. Mit 3 Figuren im Text. (26. November 1930.)	269
E. WIBERG: Strukturprinzipien der Borwasserstoffverbindungen. Nachtrag. (12. Dezember 1930.)	288
W. GEILMANN und F. WEIBKE-Hannover: Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. II. Die Bestimmung des Rheniums als Nitronperrhenat nach vorhergehender Fällung als Sulfid. (29. November 1930.) . .	289
SETSURÔ TAMARU und NOBORU ANDÔ-Tokyo-Ookayama: Beiträge zur Katalyse der Reaktionen zwischen festen Stoffen. Zweite Mitteilung. Reaktionsmechanismus der katalytischen Stannatbildung. (2. Dezember 1930.)	309

Analyse der Zersetzungsprodukte des Kohlenoxychlorides

VON ALFRED STOCK UND WERNER WUSTROW

(experimentell mitbearbeitet von HERMANN LUX, HANS RAMSER und ALEXANDER SCHEIDER)¹⁾

Mit einer Figur im Text

Bei den in den folgenden Abhandlungen beschriebenen Untersuchungen über den thermischen Zerfall des COCl_2 und über die Einwirkung von Cl auf Kohle mußten die Reaktionsstoffe COCl_2 , CO, Cl, CO_2 , CCl_4 (C_2Cl_6) und HCl (das vom oft nicht ganz zu vermeidenden H_2O herrührte) nebeneinander bestimmt werden, wobei einzelne Bestandteile manchmal nur in Bruchteilen von Prozenten vorlagen. Von dem schon früher mitgeteilten²⁾ beschränkteren Analysenverfahren ausgehend, kamen wir zu Arbeitsweisen, die auch in anderen Fällen nützlich sein können. Verschiedene dabei gemachte Beobachtungen haben nicht nur analytische Bedeutung.

Wir benutzten wieder durchweg das Vakuumverfahren und die Vakuumapparaturen, die die Substanzen nur mit Glas und Hg in Berührung bringen³⁾. Volumbestimmungen (mit Ausnahme des CO) erfolgten in Gasmeßkolben von bekanntem Inhalt durch Druckmessung; Temperaturmessungen bei Tensionsbestimmungen usw. mit Tensionsthermometern.

Die Ausgangsmaterialien wurden durch Vakuumfraktionierung bis zur Einheitlichkeit gereinigt. Die Gewinnung des COCl_2 und CCl_4 beschrieben wir schon früher²⁾. COCl_2 erleidet beim Aufbewahren, selbst wenn die Gefäße durch starkes Erwärmen und langes Evakuieren sorgfältigst getrocknet waren, immer eine Hydrolyse, die erst in einigen Wochen praktisch zum Stillstand kommt (bei Zimmertemperatur wirkt H_2O auf COCl_2 nur langsam ein). Es wurde jeweils vor der Verwendung durch langsames Destillieren und fraktioniertes

¹⁾ Vgl. auch die Dissertationsarbeiten von A. SCHEIDER (Berlin 1926), H. RAMSER (Berlin 1927), H. LUX (Karlsruhe 1929).

²⁾ A. STOCK u. W. WUSTROW, Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 245.

³⁾ Vgl. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 54 (A) (1921), 142.

Kondensieren im Vakuum (1. Vorlage — 125° , 2. Vorlage — 185° ; COCl_2 in 1) frisch gereinigt und durch Tensionsmessung bei -65° (wo sich die in Frage kommenden Verunreinigungen CO_2 und HCl schon in kleinsten Mengen stark bemerkbar machen; Tension des reinen COCl_2 : 15 mm) geprüft. Reines CO stellten wir durch Zersetzen von reinem COCl_2 bei 500° und Herauskondensieren der Nebenprodukte mit flüssiger Luft dar.

Bei den COCl_2 -Volumen ist die Abweichung von den Gasgesetzen zu berücksichtigen. Die Dichte des COCl_2 übertrifft den berechneten Wert bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck um etwa 1%; bei kleinen Drucken verursacht die Molekularattraktion keinen merklichen Fehler. Wir bestimmten das Volum einer und derselben Menge COCl_2 nacheinander abwechselnd in einem Meßkolben von 138 cm^3 (I) und einem von 455 cm^3 (II) und fanden nach Umrechnung auf $0^{\circ}, 760 \text{ mm}$ 103,5 (I), 104,7 (II), 103,5 (I), 104,8 (II), 103,6 (I) cm^3 , d. h. einen Unterschied von $1,2 \text{ cm}^3$. Bei Kontrollbestimmungen mit CO_2 und HCl wurden bei höherem und niedrigerem Druck gleiche Volume gefunden: CO_2 : 107,7 (I), 107,8 (II), 107,7 (I), 107,7 (II), 107,7 (I) cm^3 ; HCl : 122,4 (I), 122,5 (II), 122,3 (I), 122,3 (II), 122,4 (I) cm^3 . Aus einem Volum bei etwa Atmosphärendruck gemessenem COCl_2 entsteht daher bei vollständiger Zersetzung ungefähr 1,01 Volum CO .

Cl wurde aus einer seit längerer Zeit im Gebrauch befindlichen Bombe herausdestilliert, wobei ein kleiner H_2O -Gehalt in einem -30° -Bad zurückgehalten werden konnte, und fraktioniert kondensiert. Zur Volummessung dienten, weil sich hier die Anwendung von Hg -Ventilen verbot, Gefäße von bekanntem Volum, die bei Atmosphärendruck gefüllt, durch Abschmelzen ihrer kapillaren Enden geschlossen und mittels des „Vakuumrohröffners“ in die Versuchsanordnung entleert wurden. Auch beim Cl mußte die Molekularattraktion, die das Gas bei Atmosphärendruck zeigt, berücksichtigt werden; wir berechneten die „idealen“ Volume aus den gemessenen mit dem von JAQUEROD und TOURPAIAN gefundenen¹⁾ Litergewicht 3,220 g.

Die von uns benutzten Trennungs- und Analysenverfahren beruhten in der Hauptsache auf fraktionierter Kondensation und auf der Anwendung von Hg -Dampf, Kalilauge, Anilin und Na -Amalgam als Absorptionsmitteln.

¹⁾ A. JAQUEROD u. M. TOURPAIAN, Journ. Chim. Phys. 11 (1913), 17.

A. Fraktionierte Kondensation

CO ist leicht abzutrennen, weil es bei der Temperatur der flüssigen Luft, bei der sich alles Übrige quantitativ kondensiert, flüchtig bleibt und abgepumpt werden kann; Reinheitsprüfung durch Absorption mit Cu(I) -Salzlösung. Auch CCl_4 ($S_{760\text{ mm}} = 77^\circ$) ist durch fraktionierte Kondensation abzuscheiden, wenn man das Gemisch langsam durch eine -100° -Vorlage hindurch in eine zweite von -185° destilliert. Das CCl_4 hält kein COCl_2 zurück. Als wir $1,91\text{ cm}^3$ ¹⁾ COCl_2 und $10,0\text{ cm}^3$ CCl_4 in dieser Weise fraktionierten, fanden wir in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage $1,93\text{ cm}^3$ COCl_2 von richtiger Tension, in der -100° -Vorlage das CCl_4 , dessen Tensionen (bei 0° $33,3\text{ mm}$ statt $33,4\text{ mm}$) zeigten, daß es COCl_2 -frei war.

In ähnlicher Weise läßt sich C_2Cl_6 (Siedepunkt 186°) durch Vorschalten eines -20° -Bades abtrennen, durch das CCl_4 usw. hindurchgehen. Reinheitsprüfung durch Messung des Schmelzpunktes (186°).

Eine einfache quantitative Scheidung von COCl_2 , CO_2 und HCl (Cl kommt bei der Analyse nicht in Betracht, weil es gleich zu Anfang entfernt wird) durch Fraktionierung ist wegen der zu kleinen Flüchtigkeitsunterschiede nicht möglich.

B. Behandlung mit Hg-Dampf

Cl wird dem Gasgemisch mit siedendem Hg entzogen. Wir benutzten dafür die in Fig. 1 dargestellte Apparatur (Leergewicht etwa 25 g). Im U-Rohr A , dessen unteres Ende zur gleichmäßigen Erhitzung eine Kappe aus Kupferdrahtnetz trägt, werden etwa 2 cm^3 Hg mit einem Mikrobrenner so stark erhitzt, daß sich die Dämpfe in $\frac{2}{3}$ -Höhe der Schenkel kondensieren. Die kleinen U-Rohre B und C werden während der Analyse auf -60° bis -70° gehalten und verhindern, daß aus dem Apparat Hg in die durch die marineleimgedichteten Schiffe D und E angeschlossene Vakuumapparatur übergeht. Auch zwischen dem Cl -Absorptionsapparat und der Vakuumapparatur befindet sich ein ähnlicher Hg -Fänger (die Apparatur kann so gestaltet

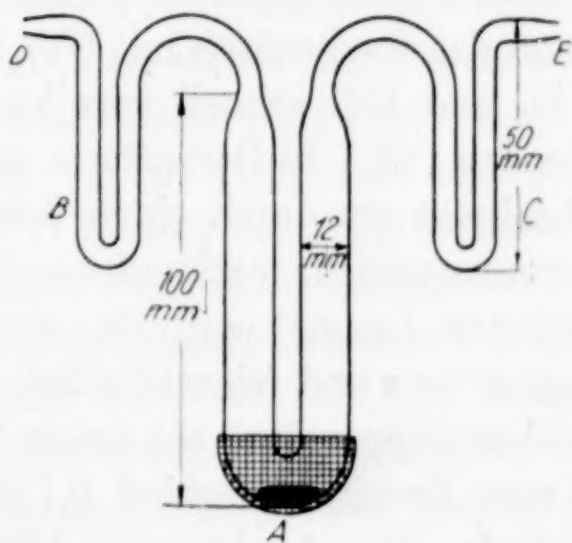


Fig. 1

¹⁾ Alle Volumangaben beziehen sich — auch bei den bei Zimmertemperatur flüssigen Stoffen — auf Gas von $0^\circ, 760\text{ mm}$.

werden, daß alle drei in einem Kühlbad Platz finden), der ein Hineindestillieren von Hg verhütet. Das Cl-haltige Substanzgemisch wird mit flüssiger Luft kondensiert, auf -140° gebracht und langsam erwärmt. Es destilliert in 1—2 Stunden im Vakuum durch den Hg-Dampf hindurch in die mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage hinein und gibt dabei sein Cl quantitativ ab, ohne daß die übrigen Stoffe angegriffen werden. Nach Beendigung der Destillation werden die Hg-Fänger kurze Zeit auf -15° erwärmt, damit etwa darin kondensiertes CCl_4 verdampfen kann. Sollte gelbliche Farbe des Kondensats zeigen, daß noch Spuren Cl unabsorbiert geblieben sind, so wird die Destillation wiederholt. Die Gewichtszunahme des Apparates ergibt die vorhandene Menge freies Cl:

Angewendet	4,7	21,1	50,3	56,6 cm ³ Cl ₂
Gefunden	15,2	66,5	158,8	178,9 mg Cl
Entsprechend	4,8	21,0	50,2	56,5 cm ³ Cl ₂

9,3 cm³ COCl_2 wurden achtmal langsam über das siedende Hg geleitet; wir fanden 9,3 cm³ unverändertes COCl_2 wieder. Dasselbe mit CCl_4 : 18,7 cm³ angewendet, 18,8 cm³ zurückerhalten. Die Gewichtsänderung des Absorptionsgefäßes blieb bei diesen Versuchen innerhalb des Wägefehlers von $\frac{1}{10}$ mg.

C. Absorption mit Kalilauge

Wie wir schon in der ersten Veröffentlichung mitteilten, kann man kleine Mengen CCl_4 neben COCl_2 usw. genau bestimmen, indem man das Gasgemisch mit 60%iger Kalilauge behandelt, wobei COCl_2 , CO_2 und HCl schnell verschwinden, und die Menge des zurückbleibenden CCl_4 ¹⁾ in Dampfform mißt. Zur Absorption diente bei unseren Analysen ein durch einen Schliff (Marineleimdichtung) mit der Vakuumapparatur verbundenes Gefäß, das 5 cm³ der im Vakuum entlüfteten Lauge²⁾ enthielt, ein wenige Zentimeter langes Hg-Manometer trug und (einschließlich des Raumes bis zum ersten Ventil der Vakuumapparatur) ein freies Volum von etwa 76 cm³ hatte, so daß 1 mm Druckunterschied 0,1 cm³ Gas von Atmosphärendruck entsprach. Das Analysengas blieb 12 Stunden bei Zimmertemperatur

¹⁾ Auch nach monatelanger Berührung mit der Lauge ist keine Zersetzung festzustellen.

²⁾ Gefrierenlassen mit flüssiger Luft, Evakuieren, Schmelzen im Vakuum, Wiedergefrierenlassen, Abpumpen der kleinen freigewordenen Luftmengen. Vor dem Eindestillieren des zu analysierenden Gemisches wurde die Lauge vorsichtig mit flüssiger Luft zum Erstarren gebracht. Die Dichte der Lauge ist so groß, daß flüssiges CCl_4 darin nicht zu Boden sinkt.

mit der Lauge in Berührung, dann wurde nach längerem Abkühlen auf 0° der Druck abgelesen, der nach Abzug der Tension der Kalilauge (0,7 mm; mit fortschreitender Benutzung der Lauge etwas steigend; bei 50% KOH-Gehalt 1,5 mm) die Menge des CCl_4 ergab. Von der Reinheit des CCl_4 überzeugten wir uns, indem wir die bei verschiedenen Analysen anfallenden CCl_4 -Proben sammelten, über P_2O_5 trockneten und ihren Schmelzpunkt und 0° -Dampfdruck in guter Übereinstimmung mit den Konstanten des reinen CCl_4 ($-23,0^\circ$; 33,4 mm) fanden.

Einige mit wechselnden CCl_4 -Mengen ausgeführte Beleganalysen wurden bereits von Stock und Wustrow mitgeteilt.

D. Absorption mit Anilin

Anilin verbindet sich mit HCl und COCl_2 (unter Bildung von Diphenylharnstoff)¹⁾, läßt aber CO_2 unverändert, wenn kein H_2O zugegen ist²⁾. Hierauf läßt sich ein genaues Verfahren zur Bestimmung auch kleiner CO_2 -Mengen neben viel HCl und COCl_2 gründen. Völlige Trocknung des Anilins ist Bedingung, weil sonst durch Hydrolyse des COCl_2 etwas CO_2 entsteht und zu hohe CO_2 -Werte gefunden werden. Wir bewahrten 100 cm^3 einer Mittelfraktion des unter vermindertem Druck destillierten Anilins über Calciumspänen in der Vakuumapparatur (Hülle von schwarzem Papier) auf. Die anfangs auftretende H-Entwicklung hörte nach einigen Tagen auf. Für jede Analyse wurden etwa 2 cm^3 (flüssig) in das mit einem Schliff angesetzte zylindrische Absorptionsgefäß destilliert, das unten eine 2 cm^3 -Marke trug und mit einem Hg-Manometer (12 cm lang, 4 mm weit) versehen war. Durch passende Wahl des freien Volums (vgl. C) ließ es sich auch hier so einrichten, daß 1 mm Druck $0,1\text{ cm}^3$ CO_2 entsprach. Zur Beschleunigung des Destillierens des Anilins, dessen Tension bei Zimmertemperatur unter 1 mm beträgt, war das Verbindungsrohr zwischen Vorrats- und Absorptionsgefäß möglichst kurz und weit. Bei niedriger Raumtemperatur wurde das Vorratsgefäß etwas erwärmt. Im übrigen verfahren wir ähnlich wie bei der Kalilauge: Kühlen des Anilins in flüssiger Luft, Hinzudestillieren des zu analysierenden Gemisches, einstündiges Stehen bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem

¹⁾ Wäßrige Anilinlösung wurde zur quantitativen COCl_2 -Bestimmung von E. BIESALSKI benutzt, Z. angew. Chem. **37** (1924), 314.

²⁾ C. DITTE, Compt. rend. **105** (1887), 612. Bei Gegenwart von viel H_2O entsteht Carbonat (L. MEUNIER, Compt. rend. **137** [1903], 1264).

Schütteln, wobei HCl und COCl_2 vollständig absorbiert wurden (Druckkonstanz), Abkühlen auf 0° (das ganze Gefäß bis auf ein kurzes Stück Verbindungsrohr in Eis), Druckablesung. Beleganalysen (Absorptionsgefäß: 76 cm^3 freies Volum): I. Angewendet $11,1 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$; nach 1 Stunde restlose Absorption. Beim Schmelzen des Anilins lebhaft Reaktion, Ausscheidung von Diphenylharnstoff. — II. Angewendet $0,5 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$; nach 1 Stunde $4,0 \text{ mm}$ 0° -Druck entsprechend $0,4 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. — III. Angewendet $0,4 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ und $11,2 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$; Druck $5,2 \text{ mm}$ entsprechend $0,5 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. — IV. Angewendet $2,3 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $6,0 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$, $9,8 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$; Druck $22,7 \text{ mm}$ entsprechend $2,3 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$.

Die Genauigkeit der Analyse läßt sich noch erhöhen, wenn man, um den Einfluß der Löslichkeit des CO_2 im Anilin auszuschalten, das CO_2 bei Zimmertemperatur durch eine auf -100° gehaltene Vorlage hindurch, in der mitverdampfes Anilin zurückgehalten wird, in ein mit flüssiger Luft gekühltes Gefäß destilliert und es nach dem Wiedervergasen für sich mißt.

E. Behandlung mit Na-Amalgam

COCl_2 reagiert, wie wir fanden, mit Na-Amalgam¹⁾ zunächst nach der Gleichung $\text{COCl}_2 + 2\text{Na} = \text{CO} + 2\text{NaCl}$. Auf HCl wirkt Amalgam bekanntlich nach $2\text{HCl} + 2\text{Na} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2$ ein. Unseren Versuchen zufolge reagiert es mit CCl_4 unter Bildung von NaCl und Kohlenstoff²⁾, mit CO_2 unter Bildung von Na-Oxalat: $2\text{CO}_2 + 2\text{Na} = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ³⁾. Behandelt man ein Gemisch aller vier Stoffe mit Amalgam, so bekommt man ein Gemenge von CO (dessen Volum gleich demjenigen des COCl_2 ist) und von H_2 (vom halben Volum des HCl), aus dessen Zusammensetzung sich die COCl_2 - und HCl -Mengen ergeben. Eine gewisse Störung verursachen Nebenreaktionen zwischen CO und dem Amalgam.

Wir verwendeten für jeden Versuch 10 cm^3 flüssiges Amalgam mit etwa $\frac{1}{2}\%$ Na und die bei anderer Gelegenheit beschriebene Apparatur⁴⁾. Die Gefäße, in denen die Stoffe mit dem Amalgam bei Zimmertemperatur geschüttelt wurden, hatten etwa 100 cm^3 Inhalt. Sie wurden nach dem Einbringen der Gase zugeschmolzen und nach Beendigung der Reaktionen mit dem Vakuumrohröffner geöffnet. Zur

¹⁾ Reaktion mit Na: P. SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 66 (1868), 747.

²⁾ Bei erhöhter Temperatur schon von B. FETKENHEUER untersucht, Z. anorg. u. allg. Chem. 117 (1921), 281.

³⁾ Die entsprechende Reaktion zwischen CO_2 und Na-Metall, sowie mit K-Amalgam beim Erwärmen: E. DRECHSEL, Ann. 146 (1868), 140.

⁴⁾ A. STOCK u. C. SOMIESKI, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 54 (1921), 525.

Beobachtung des Reaktionsfortganges waren sie meist mit einem kleinen Hg-Manometer versehen. Einige bezeichnende Versuche seien beschrieben:

I. $10,7 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$. Druck im Gefäß bei der ersten Ablesung 65 mm, nach 10 Minuten Schütteln 43 mm, nach weiteren 10 Minuten 34,8 mm, nach noch 10 Minuten 32,3 mm, nach 15 Stunden 32,2 mm. Jetzt wurden $5,4 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (rein) abgepumpt, entsprechend $10,8 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$. Die Reaktion des Amalgams mit HCl war also nach etwa halbstündigem Schütteln quantitativ.

II. $9,4 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$. Druck anfangs 57 mm, nach 5 Minuten 28 mm, nach weiteren 5 Minuten 1,0 mm, nach noch 5 Minuten 0 mm. Die Gefäßwand überzog sich gleich zu Anfang mit einem glänzenden dunklen Beschlag. Beim Öffnen fand sich nichts bei Zimmertemperatur Flüchtigendes vor. Wir schüttelten den Gefäßinhalt 12 Stunden mit 50 cm^3 (flüssig) H_2O , trennten die wäßrige Flüssigkeit, in der sich der vom Zerfall des CCl_4 herrührende Kohlenstoff befand, im Scheidetrichter vom Hg. wuschen dieses mehrmals mit H_2O , zentrifugierten den Kohlenstoff ab und bestimmten in der Lösung das Cl als AgCl. Gefunden $0,2311 \text{ g AgCl}$ entsprechend $18,0 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, d. h. $9,0 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$. Der Kohlenstoff wurde getrocknet und mit CuO im O-Strom verbrannt, das CO_2 mit flüssiger Luft kondensiert, abgepumpt und über Hg gemessen. Gefunden $9,0 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ (von Kalilauge restlos absorbiert) entsprechend $9,0 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$. Die Reaktion verlief also praktisch vollständig nach der Gleichung $\text{CCl}_4 + 4\text{Na} = 4\text{NaCl} + \text{C}$.

Ein zweiter Versuch mit $10,1 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$ bestätigte dies: Vollständige Absorption des CCl_4 nach 20 Minuten Schütteln; gefunden $0,2624 \text{ g AgCl}$, entsprechend $20,6 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ und $10,3 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, und $10,4 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, entsprechend ebenso viel CCl_4 .

III. $18,3 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. Druck zu Anfang 113 mm, nach je 3 Minuten Schütteln: 99 mm, 79 mm, 58 mm, 38 mm, 17 mm, 0 mm. Im Gefäß nichts Flüchtigendes mehr. Wie bei II mit H_2O behandelt, Lösung auf 10 cm^3 eingengt, mit Essigsäure angesäuert und mit CaCl_2 -Lösung gefällt. Gefunden: $0,0521 \text{ g Ca-Oxalat}$ (bei 135° getrocknet), entsprechend $18,2 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. Das Oxalat gab beim Glühen $0,0223 \text{ g CaO}$ (ber. $0,0228 \text{ g}$).

IV. $15,1 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$. $\frac{1}{4}$ Stunde geschüttelt. Danach fanden sich an Flüchtigem nur $14,3 \text{ cm}^3$ reines CO vor.

V. $11,1 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$. 46 Tage geschüttelt. $5,0 \text{ cm}^3 \text{ CO}$.

VI. $11,0 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$. 53 Tage geschüttelt. $6,9 \text{ cm}^3 \text{ CO}$.

COCl_2 wurde also durch das Na-Amalgam schnell quantitativ nach $\text{COCl}_2 + 2\text{Na} = \text{CO} + 2\text{NaCl}$ zersetzt. Überraschenderweise reagierte aber auch das CO allmählich und gleichmäßig bei weiterem Schütteln mit dem Amalgam¹⁾ unter Bildung nichtflüchtiger Stoffe. Äußerlich bot die Reaktion das Bild, das sich immer zeigt, wenn das Na des flüssigen Amalgams, z. B. durch Einwirkung von elementarem Cl, angegriffen wird: Verschmierung, glänzende Überzüge an der Gefäßwand.

Auch bei Abwesenheit von COCl_2 reagiert CO mit Amalgam, allerdings noch bedeutend langsamer als bei den vorhergehenden Versuchen:

VII. $12,7 \text{ cm}^3$ CO. Nach 47tägigem Schütteln waren noch $9,1 \text{ cm}^3$ CO vorhanden.

Das bei der Zersetzung des COCl_2 entstehende NaCl scheint die CO-Absorption zu beschleunigen:

VIII. $10,6 \text{ cm}^3$ CO bei Gegenwart von 100 mg feingepulvertem, scharf getrocknetem NaCl 15 Tage geschüttelt. $8,7 \text{ cm}^3$ CO übrig. Eine Beschleunigung gegenüber Versuch VII war deutlich (sie ergab sich besonders klar aus den täglichen Druckablesungen); sie blieb aber hinter derjenigen bei Anwendung von COCl_2 (V, VI) zurück, was sich mit dem verschiedenen Verteilungsgrad des zugesetzten und des aus COCl_2 entstandenen NaCl erklären ließe.

Die nächsten Versuche galten der Frage, wie es sich mit der Absorption des CO bei Anwesenheit anderer Stoffe, insbesondere der für unsere Analysen außer COCl_2 in Betracht kommenden CCl_4 , HCl und CO_2 verhielt. Wir gingen dabei teils von CO, teils von COCl_2 aus.

Feinverteilte Kohle (im Vakuum bei 850° ausgeglühte Blutkohle) beeinflusste die Reaktion zwischen CO und Amalgam kaum. Dagegen wirkte CCl_4 , bei dessen Zersetzung wie beim COCl_2 NaCl entsteht, reaktionsbeschleunigend:

IX. $8,1 \text{ cm}^3$ CO und $4,0 \text{ cm}^3$ CCl_4 . 30 Tage geschüttelt. $3,9 \text{ cm}^3$ CO übrig. Die Absorption des CO erfolgte zu Anfang auffallend schnell: Druck im Gefäß vor dem Schütteln 73 mm entsprechend $12,1 \text{ cm}^3$ Gasinhalt, d. h. der Summe der CO- und CCl_4 -Menge; nach 6 Minuten Schütteln 48 mm entsprechend $8,0 \text{ cm}^3$ Gas; CCl_4 ist absorbiert. Nach je 24 Stunden weiterem Schütteln waren die Drucke 41 mm, $37\frac{1}{2}$ mm, $34\frac{1}{2}$ mm; nach 19 Tagen nahmen sie kaum noch ab. Der Reaktions-

¹⁾ Mit reinem Hg reagiert CO auch bei wochenlangem Schütteln nicht, was zu erwarten war, wovon wir uns aber ausdrücklich überzeugten.

verlauf entsprach im ganzen etwa dem mit COCl_2 . Dies war auch der Fall, wenn das CO erst nach der Zersetzung des CCl_4 eingefüllt wurde:

X. $5,8 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, in 10 Minuten restlos verschwunden. Am nächsten Tage $6,1 \text{ cm}^3 \text{ CO}$ eingefüllt. 23 Tage geschüttelt. $1,9 \text{ cm}^3 \text{ CO}$ übrig.

Wurde COCl_2 bei Gegenwart von CCl_4 zersetzt, so war die CO-Absorption wiederum zunächst auffallend groß; nach einiger Zeit verlief sie etwa wie gewöhnlich:

XI. $12,4 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$ und $7,5 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$. 12 Tage geschüttelt. $2,6 \text{ cm}^3 \text{ CO}$ übrig. CO-Absorption nach den ersten 30 Minuten schon $7\frac{1}{2} \text{ cm}^3$, nach weiteren 15 Minuten nur noch $0,3 \text{ cm}^3$. Ein ungefähr der CCl_4 -Menge gleiches Volum CO verschwand also sehr schnell. Ein zweiter ähnlicher Versuch hatte dasselbe Ergebnis.

Auch Gegenwart von viel HCl, das mit dem Amalgam ebenfalls NaCl bildet, beschleunigte, wie sich nach den vorhergehenden Versuchen erwarten ließ, die CO-Absorption:

XII. $0,82 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$ und $8,1 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$. 14 Stunden geschüttelt. Neben $3,9 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ nur noch $0,35 \text{ cm}^3 \text{ CO}$.

Im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen wird die CO-Absorption bei Anwesenheit von CO_2 , besonders zu Anfang, etwas verzögert¹⁾. Durch einen großen CO_2 -Überschuß läßt sie sich ganz hemmen.

XIII. $0,5 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$ und $13,8 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. Nach 1stündigem Schütteln befanden sich im Gefäß $0,5 \text{ cm}^3$ Gas. Nach weiterem 15stündigem Schütteln hatte sich das Volum nicht geändert. $0,5 \text{ cm}^3$ reines CO wurden abgepumpt.

Enthält das mit Amalgam behandelte Gas neben COCl_2 gleichzeitig HCl und CO_2 , so überwiegt der die CO-Absorption fördernde Einfluß des HCl, auch bei Verwendung von viel CO_2 :

XIV. $0,81 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, $0,83 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$, $24,8 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. Nach 15stündigem Schütteln: neben $0,4 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ $0,47 \text{ cm}^3 \text{ CO}$.

XV. $1,32 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, $1,32 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$, $22,1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. 15 Stunden geschüttelt: $0,6 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$, $0,83 \text{ cm}^3 \text{ CO}$.

Möglicherweise spielt hierbei der bei der Reaktion zwischen HCl und dem Amalgam auftretende naszierende Wasserstoff eine Rolle. Das ganze Gebiet dieser eigentümlichen Reaktionen verdient nähere Erforschung. Einige vorläufige Versuche gaben noch keine Aufklärung darüber, was aus CO und Amalgam entsteht. Um die Reaktion $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, die bei Zimmertemperatur sonst noch nicht eintritt,

¹⁾ Einige Versuche sind in der Dissertationsarbeit SCHEIDER, S. 27 u. 28 beschrieben.

hier aber katalytisch beschleunigt sein konnte, handelt es sich augenscheinlich nicht; es ließ sich weder freier Kohlenstoff erkennen, noch Oxalat nachweisen, in das das CO_2 hätte übergehen müssen. Eine lockere Verbindung zwischen CO und dem Amalgam lag auch nicht vor, denn bei Einwirkung von H_2O oder Säure wurde kein CO zurück-erhalten. Es ließen sich auch keine Anzeichen dafür gewinnen, daß die Reaktion ähnlich verläuft wie die zwischen CO und der Lösung von K in flüssigem NH_3 , wobei A. JOANNIS¹⁾ KCO-COK erhielt, das mit verdünnter Schwefelsäure Glykol lieferte, oder wie diejenige zwischen CO und K, aus denen in der Hitze $(\text{COK})_6$ entsteht²⁾.

Analytisch wichtig ist, daß sich, sofern kein oder nur wenig HCl zugegen ist, bei Gegenwart von CO_2 und von CCl_4 auch kleine Mengen COCl_2 durch die Reaktion mit Na-Amalgam als CO mit genügender Genauigkeit bestimmen lassen:

XVI. $0,31 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, $27,8 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $28,7 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. 15 Stunden geschüttelt. Gefunden $0,27 \text{ cm}^3 \text{ CO}$.

XVII. $0,33 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, $28,5 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $28,4 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. 15 Stunden geschüttelt. Gefunden $0,29 \text{ cm}^3 \text{ CO}$.

F. Die Analyse der Gemische

Je nach dem Zurücktreten einzelner Bestandteile und nach dem Grad der erforderlichen Genauigkeit benutzten wir verschiedene Verfahren.

In jedem Fall wurde zunächst alles bis auf das CO mit flüssiger Luft kondensiert, das CO abgepumpt und gemessen (vgl. A), danach das Cl mit Hg-Dampf entfernt und gewogen (B). Gegebenenfalls war darauf C_2Cl_6 durch fraktionierte Kondensation abzutrennen (A). Es blieb ein Gemisch von CCl_4 , COCl_2 , HCl und CO_2 .

I. Bei unserer früheren Untersuchung³⁾ begnügten wir uns mit der Bestimmung des CO und des CCl_4 als Maß für den „CO-Zerfall“ und den „ CO_2 -Zerfall“ des COCl_2 .

II. Bei späteren Versuchen über die Reaktion zwischen CO_2 und CCl_4 , bei denen COCl_2 nur in Zehntelprozenten auftrat, nahmen wir die Analyse so vor, daß nach Bestimmen von CO und Cl (C_2Cl_6) zunächst das CCl_4 durch fraktionierte Kondensation isoliert und gemessen wurde (A, C). Das übrigbleibende Gemisch von COCl_2 , CO_2 und HCl,

¹⁾ A. JOANNIS, Ann. Chim. Phys. (8) 7 (1906), 110; Compt. rend. 158 (1914), 874.

²⁾ R. NIETZKI u. TH. BENCKISER, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 18 (1885), 506, 1834; J. U. LERCH, Ann. 124 (1862), 20.

³⁾ A. STOCK u. W. WUSTROW, Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 245.

in dem CO_2 bei weitem überwog, wurde nach Feststellung seines Gesamtvolums mit Na-Amalgam behandelt (E); es ergab sich die Menge des COCl_2 aus dem Volum des entstandenen CO, die des HCl aus dem H_2 -Volum und diejenige des CO_2 aus der Differenz des angewendeten und des gefundenen ($\text{COCl}_2 + \text{HCl}$)-Volums. So waren kleine Mengen COCl_2 , CO und HCl neben viel CO_2 und CCl_4 recht genau zu bestimmen.

III. Das Gemisch von Cl, CCl_4 , CO_2 und HCl, das aus Kohle und Cl entstand, ließ sich einfacher analysieren: Cl mit Hg bestimmt. CCl_4 durch fraktionierte Kondensation abgetrennt. $\text{HCl} + \text{CO}_2$ in ein Gasmeßrohr übergeführt, HCl in einem Tropfen H_2O gelöst, CO_2 zur Kontrolle mit Lauge absorbiert.

IV. Umständlicher gestaltete sich der Analysengang, wenn bei Gegenwart von viel COCl_2 alle Stoffe möglichst genau bestimmt werden mußten: Bestimmung des CO und des Cl wie immer. Der „Rest“ (CCl_4 , COCl_2 , CO_2 , HCl) nach Messung des Volums kondensiert und auf -100° gebracht; ein Teil unter Schütteln langsam abdestilliert: im Destillat neben COCl_2 alles CO_2 und HCl, im Rückstand neben COCl_2 alles CCl_4 . Rückstand mit Kalilauge behandelt (C): CCl_4 unabsorbiert, gemessen. Destillat vergast und nach 24stündigem Aufheben in der Vakuumapparatur (damit das Gemisch durch Diffusion in allen Teilen gleiche Zusammensetzung bekam) unter Anwendung eines porösen Hg-Ventils¹⁾ in zwei Teile zerlegt (1, 2). In 1 das CO_2 durch Behandeln mit Anilin bestimmt (D), in 2 das HCl durch Behandeln mit Na-Amalgam (E), wobei in dem dabei auftretenden Gemisch von CO und H ersteres im Gasmeßrohr über Hg mit Cu(I)-Salzlösung absorbiert, die Reinheit des zurückbleibenden H nach der Volumablesung durch Verpuffen mit O geprüft wurde. COCl_2 aus der Differenz des Volums des „Restes“ und der Summe der Volume von CCl_4 , CO_2 und HCl.

Daß bei der fraktionierten Destillation des „Restes“ CCl_4 vollständig im Rückstand blieb und CO_2 in das Destillat ging, zeigten die folgenden beiden Analysen: I. $69,0 \text{ cm}^3$ COCl_2 , $0,4 \text{ cm}^3$ CO_2 , $0,4 \text{ cm}^3$ CCl_4 . $20,0 \text{ cm}^3$ abdestilliert, darin gefunden $0,5 \text{ cm}^3$ CO_2 , im Rest gefunden $0,4 \text{ cm}^3$ CCl_4 . — II. $75,8 \text{ cm}^3$ COCl_2 , $3,2 \text{ cm}^3$ CO_2 , $3,1 \text{ cm}^3$ CCl_4 . $12,8 \text{ cm}^3$ abdestilliert. Gefunden: $3,2 \text{ cm}^3$ CO_2 , $3,0 \text{ cm}^3$ CCl_4 .

¹⁾ A. Stock, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 58 (1925), 2058.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1930.

Die Zersetzung des Kohlenoxychlorides in der Wärme. II.¹⁾

VON ALFRED STOCK, WERNER WUSTROW, HERMANN LUX und
HANS RAMSER

Mit 3 Figuren im Text

Wie wir in der I. Mitteilung ausführten, ergibt die thermodynamische Berechnung, daß sich COCl_2 beim Erwärmen nicht nur, wie längst bekannt, in $\text{CO} + \text{Cl}_2$ („CO-Gleichgewicht“), sondern auch nach $2\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ („ CO_2 -Gleichgewicht“; Wärmetönung + 10680 cal) zersetzen sollte. Es berechnen sich die Gleichgewichte für Atmosphärendruck:

bei 400° etwa $\frac{1}{2}\%$ unzersetztes COCl_2 , 3% $\text{CO} + \text{Cl}_2$, 96% $\text{CO}_2 + \text{CCl}_4$,
„ 500° „ 1% „ „ COCl_2 , 16% $\text{CO} + \text{Cl}_2$, 83% $\text{CO}_2 + \text{CCl}_4$.

Das COCl_2 sollte also in diesem Temperaturgebiet zum weitaus größten Teil in $\text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ zerfallen. Im Schrifttum stand hierüber

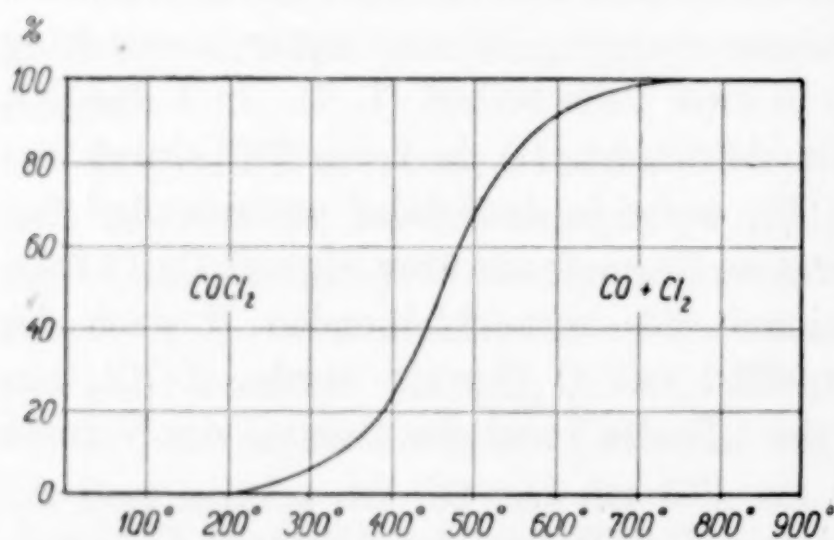


Fig. 1. CO-Zerfall des COCl_2 bei 760 mm

nichts. Unsere eigenen Versuche, bei denen das COCl_2 stundenlang ohne oder mit Katalysatoren auf 400° bis 500° erhitzt wurde, ergaben, daß zwar der CO-Zerfall entsprechend Theorie und Schrifttum²⁾ erfolgte (vgl. Fig. 1), daß aber von einem nennenswerten CO_2 -Zerfall keine Rede

war. Der Menge des gefundenen CCl_4 zufolge konnte sich dieser höchstens auf 1–2% belaufen. Wir beschränkten uns damals auf die

¹⁾ I: A. STOCK u. W. WUSTROW, Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 245.

²⁾ Vgl. M. BODENSTEIN u. G. DUNANT, Z. phys. Chem. 61 (1908), 437; HORAK, Dissertation Berlin 1909; R. H. ATKINSON, CH. TH. HEYCOCK u. W. J. POPE, Journ. Chem. Soc. 117 (1920), 1410; J. A. CHRISTIANSEN, Z. phys. Chem. 103 (1923), 99; M. BODENSTEIN u. H. PLAUT, Z. phys. Chem. 110 (1924), 399; H. INGLESON, Journ. Chem. Soc. 130 (1927), 2244.

quantitative Bestimmung von CO als Maß für den CO-Zerfall und von CCl_4 als Maß für den CO_2 -Zerfall. Es war nicht sicher, ob das beobachtete CCl_4 wirklich der Reaktion $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ oder einer anderen Quelle entstammte. Eine genauere Untersuchung erschien geboten.

Hierfür mußten zunächst Analysenverfahren ausgearbeitet werden, die gestatteten, COCl_2 , CO, Cl, CO_2 , CCl_4 und das häufig auftretende HCl nebeneinander auch dann genau zu bestimmen, wenn einzelne Stoffe nur in sehr kleiner Menge zugegen waren. Hierüber berichtet die vorangehende Mitteilung. Alle unsere Analysen sind nach den dort gemachten Angaben ausgeführt.

Während wir bei der früheren Untersuchung gefettete Hähne nicht ausschlossen, arbeiteten wir jetzt nur nach dem Vakuumverfahren und mit der Vakuumapparatur¹⁾, bei denen die Substanzen weder mit Luft noch mit Fett in Berührung kommen. Dies war wichtig, weil Fett mit Cl reagiert. Der Reinigung der Ausgangsstoffe wurde größte Aufmerksamkeit geschenkt; auch sie erfolgte in der Vakuumapparatur durch fraktioniertes Destillieren und Kondensieren (vgl. I und die vorstehende Mitteilung); Reinheitsprüfung durch Tensionsmessungen unter Anwendung von Tensionsthermometern. Schwierigkeiten machte besonders die Trocknung des CO_2 , das letzte Spuren H_2O mit Hartnäckigkeit mitnimmt. Auch nachdem es langsam durch ein auf -140° gehaltenes U-Rohr hindurch, wo sich H_2O neben beträchtlichen Mengen CO_2 kondensierte, in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage hineindestilliert war, erwies es sich manchmal als noch nicht völlig wasserfrei.

Anfangs nahmen wir für die Erhitzungsgefäße Jenaer Geräteglas, bis wir darauf aufmerksam wurden, daß dieses von COCl_2 stärker angegriffen wurde als gewöhnliches Apparateglas. $86,3 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$ ²⁾ wurden in einem auf einer Seite verjüngten, 250 cm^3 fassenden, zugeschmolzenen Rohr aus Jenaer Glas 4 Tage auf 400° erhitzt. In der Spitze, die wir zuletzt einige Zeit aus dem Ofen herausragen ließen, bildete sich ein festes, an der Luft zerfließendes, etwa 1 mg schweres Kondensat, hauptsächlich ZnCl_2 . Neben CO und Cl waren $0,6 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ und $0,5 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ entstanden. Ein entsprechender Versuch mit $72,1 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$ in gewöhnlichem Glas ergab einen viel kleineren, hauchartigen Beschlag, nur $0,2 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, kein HCl.

¹⁾ Vgl. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 54 (A) (1921), 142.

²⁾ Alle Volumangaben, auch für CCl_4 usw., beziehen sich auf Gas von 0° , 760 mm.

Die Reaktionsrohre wurden folgendermaßen beschickt (vgl. Fig. 2): Das Rohr (*A*) war mit einer Kapillare *B* versehen, durch welche die Reaktionsprodukte nach Beendigung des Versuches mittels des Vakuumrohröffners zur Analyse in die Vakuumapparatur gebracht werden konnten, und stand durch die Verengung *C* mit dem hauptsächlich als Hg-Fänger dienenden U-Rohr *D*, dem Hg-Ventil *E* und weiterhin mit der Vakuumapparatur (V.-A.) in Verbindung. Die Apparatur wurde bei dauerndem Evakuieren längere Zeit, zuletzt

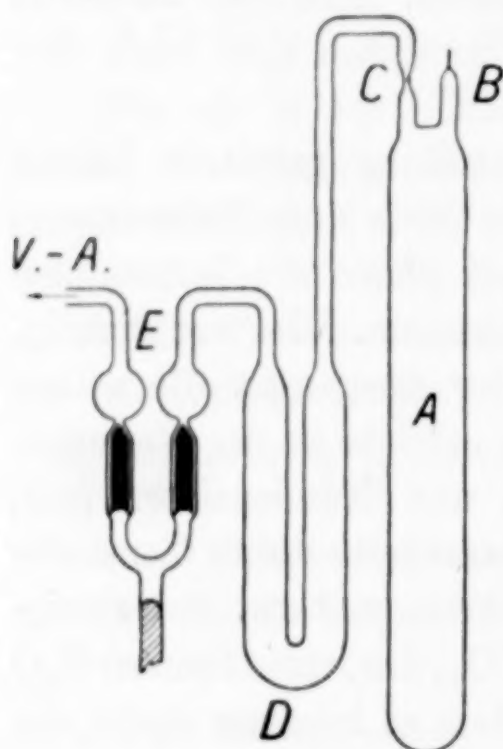


Fig. 2

unter Köhlen von *D* mit flüssiger Luft zur Kondensierung von H_2O - und Hg -Dampf, bis fast zum Erweichen des Glases erhitzt. Schärfstes Trocknen war notwendig, um Hydrolyse des COCl_2 möglichst zu verhüten. Ganz vermeiden ließ sie sich trotzdem manchmal nicht, besonders bei Anwendung von Katalysatoren, auch wenn diese noch so sorgfältig vorgetrocknet waren; die wirksamste Trocknung bestand im vorherigen Erhitzen in COCl_2 .

In *A* wurde alsdann das COCl_2 , dessen Menge in einem Meßkolben der Vakuumapparatur (bekanntes Volum, Wasserbad von Zimmertemperatur, Druck-

ablesung an 8 mm weitem Manometer) bestimmt war, unter Köhlen mit flüssiger Luft eindestilliert. Währenddessen hielten wir *D* auf -60° , um Mitdestillieren von Hg zu verhindern. Darauf erfolgte die Abtrennung des Reaktionsrohres durch Abschmelzen der Verengung *C*.

Unsere Versuche wurden sämtlich bei 400° vorgenommen (elektrischer Ofen, Temperaturkonstanz von einigen Graden¹⁾). Nach Versuchen konnte bei dieser Temperatur noch kein merklicher Zerfall von CCl_4 in C_2Cl_6 usw. stattfinden. Die COCl_2 -Menge wählten wir immer so, daß bei 400° im Rohr etwa Atmosphärendruck herrschte.

Den weiteren Verlauf des Versuches veranschaulicht Fig. 3. Nach Ablauf der vorgesehenen Erhitzungsdauer zogen wir, während Ofen *A* geheizt blieb, die Kapillare *B* des Reaktionsrohres etwas aus dem Ofen

¹⁾ Dies genügte, weil es uns auf die Bestimmung des sehr temperaturempfindlichen CO -Zerfalls — er beläuft sich bei etwa 400° auf 20—25% — hier nicht ankam.

heraus und kitteten sie mit Marineleim in den Vakuumrohröffner *C* ein, der zur Vakuumapparatur führte. Weitere Operationen: U-Rohre *H'*, *H''* des gewogenen Cl-Absorptionsapparates *H* (vgl. die vorhergehende Mitteilung, Abschnitt B) und U-Rohr *K*¹⁾ auf -60° , *G* auf -20° . Alles links von *C* evakuiert. U-Rohre *D*, *F* und *J* mit flüssiger Luft gekühlt. Hg-Ventil *L* (in Verbindung mit der übrigen, zur Analyse dienenden Vakuumapparatur) geschlossen. Kapillare *B* im Vakuum abgebrochen. Die Reaktionsprodukte kondensierten sich, mit

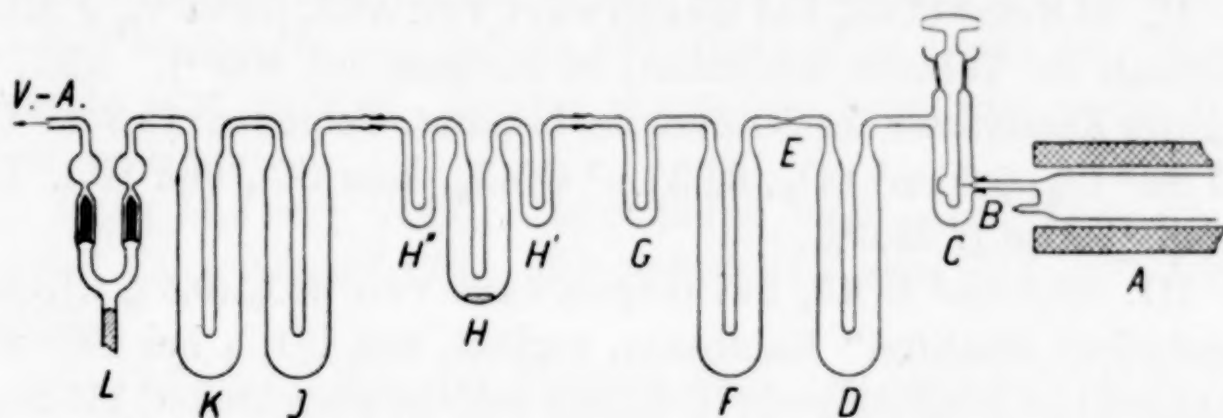


Fig. 3

Ausnahme des CO , in *D* und *F*; dort blieben auch etwa mitgerissene Glassplitter (bei Versuchen mit Katalysatoren auch Kohlenstaub, AlCl_3 usw.) zurück. Öffnen von *L*, Abpumpen des CO , das über Hg aufgefangen und gemessen wurde. Schließen von *L*. *D* auf Zimmertemperatur; das Substanzgemisch kondensierte sich nun in *F*. Verengung *E* abgeschmolzen. Jetzt begann die eigentliche Analyse, indem der Inhalt von *F* langsam erwärmt wurde, die Dämpfe in *H* an das siedende Hg das freie Cl abgaben, das Übrige sich in *J* wieder kondensierte (in *G*, -20° , wurde Schwerflüchtiges wie C_2Cl_6 oder AlCl_3 zurückgehalten) und entsprechend der vorhergehenden Mitteilung in der Vakuumapparatur weiter untersucht wurde.

Wir beschränken uns auf die Wiedergabe besonders bezeichnender Versuche. Die hier nicht erwähnten standen damit ausnahmslos in Übereinstimmung.

I. $72,1 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$ ohne Katalysator 143 Stunden auf 400° ; Rohr aus gewöhnlichem Glas, 255 cm^3 Inhalt. Analysenergebnis: $19,5 \text{ cm}^3 \text{ CO}$, $19,3 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $53,5 \text{ cm}^3$ „Restgas“, $0,2 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, kein CCl_4 und HCl . COCl_2 ²⁾: $53,3 \text{ cm}^3$.

Trotz der langen Erhitzungsdauer weder CO_2 -Zerfall (kein CCl_4),

¹⁾ Verhinderte, daß Hg aus der Vakuumapparatur nach *H* gelangte.

²⁾ Restgas — $(\text{CO}_2 + \text{CCl}_4 + \text{HCl})$. So auch bei den anderen Versuchen bestimmt.

noch Hydrolyse (kein HCl). Das Auftreten von etwas CO_2 und eines hauchartigen Beschlages von NaCl im Reaktionsrohr zeigten, daß das Glas durch die bekannte Reaktion ($\text{MeO} = \text{Metalloxyd}$) $\text{MeO} + \text{COCl}_2 = \text{CO}_2 + \text{MeCl}_2$ ein wenig angegriffen war. Wie erwähnt, war diese Nebenreaktion bei Jenaer Geräteglas stärker.

Der Druck im Rohr bei 400° am Schluß des Versuches berechnete sich zu 0,88 Atm., der CO-Zerfall zu 27,1%, dessen Zerfallskonstante K_p zu 0,070. Aus dieser ergibt sich der CO-Zerfall für 1 Atm. zu 25,6%.

II. $85,8 \text{ cm}^3 \text{COCl}_2$ bei Gegenwart von AlCl_3 (etwa $\frac{1}{10} \text{ g AlCl}_3$, mehrmals im Vakuum sublimiert) 90 Stunden auf 400° ¹⁾. AlCl_3 ist als guter Katalysator des CO-Zerfalles bekannt. Gefunden: $19,9 \text{ cm}^3 \text{CO}$, $19,7 \text{ cm}^3 \text{Cl}_2$, $0,9 \text{ cm}^3 \text{CO}_2$, $66,2 \text{ cm}^3 \text{COCl}_2$, kein CCl_4 und HCl. CO-Zerfall (1 Atm.): 23,6%.

III. $88,3 \text{ cm}^3 \text{COCl}_2$ bei Gegenwart von SiO_2 (0,5 g „Kieselsäurehydrat alkalifrei“ Kahlbaum, geglüht, mit COCl_2 bei 400° vorbehandelt; im Reaktionsrohr in dünner Schicht ausgebreitet) 115 Stunden auf 400° . Gefunden: $20,1 \text{ cm}^3 \text{CO}$, $19,6 \text{ cm}^3 \text{Cl}_2$, $0,2 \text{ cm}^3 \text{CO}_2$, $68,9 \text{ cm}^3 \text{COCl}_2$, kein CCl_4 und HCl. CO-Zerfall: 23,3%.

Weder AlCl_3 noch SiO_2 riefen also einen CO_2 -Zerfall des COCl_2 hervor.

Die weiteren Versuche wurden bei Gegenwart von aktiver Kohle ausgeführt, für deren Überlassung wir der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft dankbar sind. Die Kohle (vgl. die zweitfolgende Abhandlung) war aus reinstem Filterstoff gewonnen und mit Wasserdampf aktiviert. Auch sie wurde durch eine tagelange Vorbehandlung mit COCl_2 bei 400° möglichst von H_2O befreit.

IV. $79,8 \text{ cm}^3 \text{COCl}_2$ bei Gegenwart von 0,1 g aktiver Kohle (längs des ganzen Rohres ausgebreitet) 88 Stunden auf 400° . Gefunden: $18,6 \text{ cm}^3 \text{CO}$, $17,7 \text{ cm}^3 \text{Cl}_2$, $1,3 \text{ cm}^3 \text{CO}_2$, $0,3 \text{ cm}^3 \text{CCl}_4$, $60,5 \text{ cm}^3 \text{COCl}_2$, kein HCl. CO-Zerfall: 22,7%.

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Versuchen trat hier also etwas CCl_4 auf. Das CCl_4 wurde durch Tension und Schmelzpunkt mit Sicherheit festgestellt. Seine Menge war sehr klein; sie stand zur Menge des CO_2 nicht im Verhältnis 1:1, wie es die Gleichung $2\text{COCl}_2 = \text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ verlangte, sondern betrug nur $\frac{1}{4}$ davon. Trotzdem konnte natürlich dieses CCl_4 einem geringfügigen CO_2 -Zerfall des COCl_2 entstammen; $\frac{3}{4}$ des CO_2 hätten dann einen anderen Ursprung gehabt.

¹⁾ Dieser und die folgenden Versuche wurden noch mit Jenaer Geräteglas vorgenommen. Darum entstand dabei etwas mehr CO_2 . Im übrigen waren die Versuchsergebnisse dadurch nicht beeinflusst.

Es war auch nicht ausgeschlossen, daß das CCl_4 einer Verunreinigung der Kohle seine Entstehung verdankte. Dies war allerdings von vornherein nicht wahrscheinlich, weil als eine solche Verunreinigung wohl nur ein Kohlenstoffhydrid in Frage kam und dieses bei der Chlorierung HCl hätte geben müssen, das wir aber nicht fanden. Zur völligen Klärung machten wir eine Reihe von sechs Versuchen, bei denen wir immer wieder neues COCl_2 in dasselbe Rohr zu derselben Kohle (0,3 g) gaben. War eine Verunreinigung der Kohle an der Bildung des CCl_4 schuld, so ließ sich erwarten, daß sie sich mit der Zeit erschöpfte und daß die CCl_4 -Bildung im Laufe der Versuche aufhörte oder nachließ. Bei den ersten drei Versuchen wurde das Cl nicht bestimmt.

V. a) $74,4 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, 144 Stunden 400° . Gef. $13,6 \text{ cm}^3 \text{ CO}$, $2,0 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,8 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $59,9 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, kein HCl . CO -Zerfall: $16\frac{1}{2}\%$.

b) $79,6 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, 140 Stunden 400° . Gef. $23,5 \text{ cm}^3 \text{ CO}$, $2,0 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,7 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $54,8 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, kein HCl . CO -Zerfall: 28% .

c) $73,5 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, 20 Stunden 400° . Gef. $18,5 \text{ cm}^3 \text{ CO}$, $0,8 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,4 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $54,2 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, kein HCl . CO -Zerfall: 23% .

d) $83,0 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, 70 Stunden 400° . Gef. $18,3 \text{ cm}^3 \text{ CO}$, $16,6 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $1,8 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,7 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $64,1 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, kein HCl . CO -Zerfall: $20\frac{1}{2}\%$.

e) $73,6 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, 70 Stunden 400° . Gef. $16,9 \text{ cm}^3 \text{ CO}$, $15,9 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $1,0 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,3 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $56,3 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, kein HCl . CO -Zerfall: 20% .

f) $60,9 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, 50 Stunden 400° . Gef. $17,5 \text{ cm}^3 \text{ CO}$, $16,7 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $1,6 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,3 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $43,6 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, kein HCl . CO -Zerfall: $23\frac{1}{2}\%$.

Diese Versuche zeigen, daß die CCl_4 -Entstehung offenbar nicht auf eine Verunreinigung der Kohle zurückzuführen ist, denn CCl_4 bildete sich auch bei den letzten Versuchen.

Es sprach nichts dafür, daß das CO_2 der Reaktion $2\text{COCl}_2 = \text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ entstammte. Seine Menge stand in keinem bestimmten Verhältnis zur jeweils gefundenen CCl_4 -Menge. Daß verhältnismäßig viel CO_2 auftrat, dürfte in erster Linie auf den von der aktiven Kohle in Berührung mit Luft adsorbierten Sauerstoff zurückzuführen sein, der bei schwachem Erhitzen im Vakuum größtenteils als CO_2 abgegeben

¹⁾ Beim Entleeren des Reaktionsrohres konnten sich nachträgliche Gleichgewichtsverschiebungen (die von der aktiven Kohle beschleunigt wurden) innerhalb des heißen Rohres vollziehen.

wird. Vielleicht spielte auch das Gleichgewicht $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ mit¹⁾. Das Glas des Reaktionsrohres war bei dieser Versuchsreihe an der Entstehung des CO_2 wohl unschuldig; es blieb bis zuletzt unangegriffen, auch ließ sich kein fester Beschlag an den kälteren Rohrstellen bemerken.

Die Vermutung lag nahe, daß die kleine Menge CCl_4 nicht unmittelbar aus dem COCl_2 , sondern sekundär aus C und Cl entstand. Sie wurde dadurch gestützt, daß CCl_4 nur bei Gegenwart von Kohlenstoff (Versuche IV, Va bis f), nicht aber bei den Versuchen I bis III auftrat, und auch dadurch, daß immer, wenn CCl_4 gefunden wurde, die Cl_2 -Menge deutlich hinter der CO-Menge zurückblieb (IV, Vd bis f), während primär durch den CO-Zerfall des COCl_2 gleichviel Cl_2 und CO entstehen mußten. Gegen die Vermutung sprach allerdings, daß nach dem Schrifttum bisher alle Versuche zur Verwirklichung der Reaktion $\text{C} + 2\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4$ vergeblich geblieben sind. Unsere nachstehende Abhandlung erbringt aber den Beweis, daß sich die CCl_4 -Bildung aus den Elementen unter ähnlichen Bedingungen, wie sie hier herrschten, doch vollzieht, allerdings mit außerordentlicher Langsamkeit. Diese Langsamkeit steht aber wieder im Einklang mit unseren obigen Versuchsergebnissen. Wir kommen also zu dem Schluß, daß ein CO_2 -Zerfall des COCl_2 unter unseren Versuchsbedingungen, bei 400° ohne Katalysator oder bei Gegenwart von AlCl_3 , SiO_2 und aktiver Kohle, nicht erfolgt und daß das im letzten Fall beobachtete Auftreten kleiner Mengen CCl_4 auf eine sekundäre Reaktion zwischen C und Cl zurückgeführt werden muß. Dasselbe gilt für unsere 1925 beschriebenen Versuche.

Versuche über die Bildung von COCl_2 aus CO_2 und CCl_4

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß die Reaktion $2\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ von der COCl_2 -Seite her nicht zu verwirklichen war, versuchten wir noch, ob sie sich von der anderen Seite aus erreichen ließ, indem wir Gemische von CO_2 und CCl_4 für sich und bei Gegenwart aktiver Kohle auf 400° erhitzten. Wenn sich dabei COCl_2 bildete, so konnten es nach den eingangs besprochenen thermodynamischen Berechnungen nur sehr kleine Mengen, Zehntelprozente, sein. Dies veranlaßte uns zur Ausarbeitung des in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Amalgamverfahrens für die COCl_2 -Bestimmung.

¹⁾ Doch ist auch dies wenig wahrscheinlich, denn sonst hätte sich die CO-Menge entsprechend verkleinern müssen.

P. SCHÜTZENBERGER¹⁾ erhielt COCl_2 in beträchtlicher Menge, als er CO_2 und CCl_4 über erhitzten Bimsstein (350°) leitete. Dabei brauchte das COCl_2 aber nicht nach obiger Gleichung entstanden zu sein. Einmal liefert CCl_4 mit wenig H_2O auch COCl_2 (mit viel H_2O natürlich CO_2 und HCl)²⁾; dann reagiert aber auch schon CCl_4 allein, wie E. BIESALSKI³⁾ nachwies, mit O-haltigen Stoffen wie Silikaten (bei 400° bis 600°) unter Bildung von COCl_2 .

Unsere Versuchsbedingungen entsprachen den bei der COCl_2 -Zersetzung benutzten. Die Ausgangsmaterialien wurden mit größter Sorgfalt getrocknet und gereinigt, die Reaktionsrohre (250 cm^3) und die aktive Kohle durch langes wiederholtes Behandeln mit COCl_2 bei 400° und 500° nach Möglichkeit von H_2O befreit.

Die ersten Versuche galten der Frage, wie sich CCl_4 ohne CO_2 bei 400° für sich, sowie in Gegenwart von aktiver Kohle und von H_2O verhielt.

I. $19,8\text{ cm}^3\text{ CCl}_4$ 120 Stunden bei 400° . Gefunden: $17,5\text{ cm}^3\text{ CCl}_4$, Spur C_2Cl_6 , $3,2\text{ cm}^3\text{ Cl}_2$, kein CO , COCl_2 , CO_2 , HCl . Etwa 8% CCl_4 waren also in Cl_2 und C zerfallen.

II. $28,7\text{ cm}^3\text{ CCl}_4$ mit 0,1 g aktiver Kohle 96 Stunden bei 400° . Gefunden: $25,8\text{ cm}^3\text{ CCl}_4$, Spur C_2Cl_6 , $3,3\text{ cm}^3\text{ Cl}_2$, $0,13\text{ cm}^3\text{ CO}$, $0,06\text{ cm}^3\text{ COCl}_2$, $0,22\text{ cm}^3\text{ HCl}$, kein CO_2 . Etwa 6% CCl_4 in Cl_2 und C zerfallen⁴⁾.

Die aktive Kohle hat den Zerfall des CCl_4 in Cl_2 und C also nicht merklich beeinflußt, dagegen durch ihren trotz aller Trocknungsmaßnahmen noch vorhandenen kleinen Feuchtigkeitsgehalt geringfügige Nebenreaktionen hervorgerufen: Hydrolyse von etwas CCl_4 zu COCl_2 und HCl , der dann Zerfall eines Teiles des entstandenen COCl_2 in CO und Cl_2 folgte.

III. $17,7\text{ cm}^3\text{ CCl}_4$ und $2,0\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ (gasförmig) 48 Stunden auf 400° . Gefunden: $15,5\text{ cm}^3\text{ CCl}_4$, Spur C_2Cl_6 , $1,5\text{ cm}^3\text{ Cl}_2$, $0,60\text{ cm}^3\text{ CO}$, $0,14\text{ cm}^3\text{ COCl}_2$, $4,3\text{ cm}^3\text{ HCl}$, $0,70\text{ cm}^3\text{ CO}_2$. Hier wurden bei der

¹⁾ P. SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 66 (1868), 747.

²⁾ Vgl. H. GOLDSCHMIDT, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 14 (1881), 928 und unsere weiterhin beschriebenen Versuche.

³⁾ E. BIESALSKI, Z. angew. Chem. 37 (1924), 314.

⁴⁾ Dies entspricht ungefähr den Befunden von M. BODENSTEIN u. P. GÜNTHER, Z. angew. Chem. 43 (1930), 423, die beim Überleiten von CCl_4 über aktive Kohle bei 417° bis zu 4% Zerfall kamen. Bei unseren Versuchen waren Gleichgewichtsverschiebungen beim Entfernen der Reaktionsprodukte aus dem Rohr, das wegen des hohen Adsorptionsvermögens der Kohle dabei geheizt blieb, nicht ausgeschlossen.

größeren H_2O -Menge die Nebenreaktionen stärker: a) $\text{CCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{HCl}$, b) $\text{CCl}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{COCl}_2 + 2\text{HCl}$, c) $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$. Die Reaktion $\text{CCl}_4 = \text{C} + \text{Cl}_2$ trat infolge der kürzeren Erhitzungsdauer gegenüber den Versuchen I und II etwas zurück (etwa 4% Zerfall).

Hauptversuche mit $\text{CCl}_4 + \text{CO}_2$ ohne und mit Kohle:

IV. a) $37,4 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$ und $37,4 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ 144 Stunden bei 400° . Gefunden: $34,7 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, Spur C_2Cl_6 , $37,4 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $3,8 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $0,04 \text{ cm}^3 \text{ CO}$, $0,04 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, $0,22 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$.

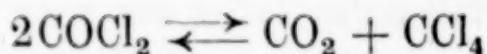
b) $38,7 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$ und $38,4 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ 96 Stunden bei 400° . Gefunden: $34,6 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, Spur C_2Cl_6 , $38,4 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $5,7 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $0,08 \text{ cm}^3 \text{ CO}$, $0,04 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, $0,30 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$.

Ergebnis von IVa und b: Keine Anzeichen für COCl_2 -Bildung aus CCl_4 und CO_2 . Die angewendete CO_2 -Menge wurde restlos wiedergefunden. Die kleinen, den Versuchen II und III entsprechenden Nebenreaktionen sind ersichtlich auf etwas Feuchtigkeit zurückzuführen, die wohl mit dem CO_2 ¹⁾ in die Apparatur gelangte. CCl_4 -Zerfall bei IVa 5%, bei IVb 7%.

V. $28,4 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$ und $28,5 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ mit 0,1 g aktiver Kohle 120 Stunden auf 400° . Gefunden: $24,6 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, Spur C_2Cl_6 , $28,6 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $4,7 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $0,21 \text{ cm}^3 \text{ CO}$, $0,06 \text{ cm}^3 \text{ COCl}_2$, $0,34 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$. CCl_4 -Zerfall: 8%.

Kein wesentlicher Unterschied gegenüber den Versuchen ohne Kohle. Die Nebenreaktionen sind infolge des H_2O -Gehaltes der Kohle ein wenig verstärkt.

Endergebnis: Es hat sich als unmöglich erwiesen, die Reaktion



bei 400° von der einen oder anderen Seite in nachweisbarem Umfang zu verwirklichen.

¹⁾ Wir wurden erst zum Schluß darauf aufmerksam, wie schwer es ist, CO_2 durch Vakuumfraktionierung von H_2O ganz zu befreien. Wiederholung der Versuche mit noch weiter getrocknetem CO_2 schien uns angesichts der eindeutigen Ergebnisse nicht notwendig zu sein.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1930.

Die Bildung von CCl_4 aus den Elementen

VON ALFRED STOCK, HERMANN LUX UND WERNER WUSTROW

Mit einer Figur im Text

Während Kohlenstoff mit F schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung reagiert, wird er von Cl selbst bei Weißglut nicht oder kaum angegriffen. Solche Versuche beschäftigten die Chemiker schon zu Beginn des vorigen Jahrhunderts, als man entscheiden wollte, ob Cl, die „dephlogistierte Salzsäure“, eine O-Verbindung (LAVOISIER) oder ein Element (DAVY) sei. Weder GAY-LUSSAC und THÉNARD, die im Porzellanrohr Cl über Kohle leiteten, noch DAVY, der ein Kohlestäbchen in Cl elektrisch erhitze, konnten eine Reaktion feststellen. Spätere Beobachtungen von LORENZ, v. BOLTON, MACHALSKE u. a.¹⁾ machten wahrscheinlich, daß sich bei hohen Temperaturen aus Kohle und Cl C_2Cl_6 und C_6Cl_6 bilden; der einwandfreie Nachweis, daß CCl_4 aus seinen Elementen entsteht, wurde nicht erbracht. In neuerer Zeit bestimmten BODENSTEIN und GÜNTHER²⁾ durch Umsetzung von CCl_4 mit H bei Gegenwart von Chlorknallgas (Zündung mit AgN_3) die Bildungswärme des CCl_4 zu +25430 cal. Nach der NERNST'schen Näherungsformel ergeben sich folgende Gleichgewichtswerte $\left(K_p = \frac{p^2 \text{Cl}_2}{p \text{CCl}_4}\right)$ für 1 Atmosphäre:

	200°	300°	400°	500°	600°	700°
K_p	0,0001	0,016	0,59	8,7	74,1	399
Unzerfallenes CCl_4	99 1/2 %	94 %	64 %	17 %	2 1/2 %	1/2 %

Die Theorie läßt also erwarten, daß bei 700° CCl_4 praktisch in C und Cl zerfällt³⁾, daß es aber bei mittleren Temperaturen aus den Elementen reichlich entstehen sollte. Dagegen ergaben die von BODENSTEIN und GÜNTHER vorgenommenen Versuche, daß sich CCl_4 aus Cl und aktiver Kohle bei 400° bis 500° nicht bildete. „Die Einstellung

¹⁾ Ausführlichere Besprechung und Zitate: Dissertationsarbeit HERMANN LUX, Karlsruhe 1929.

²⁾ M. BODENSTEIN u. P. GÜNTHER, Z. angew. Chem. 39 (1926), 875.

³⁾ Im Gegensatz zu gewissen Patentanmeldungen, z. B. Am. Pat. 870518 F. J. MAYWALD v. 5. 11. 1907.

des thermodynamischen Gleichgewichts in dem System Kohlenstoff-Chlor ist bei 400—500° sowohl von seiten der Bildung des Tetrachlor-kohlenstoffs her, wie von seiten seiner Zersetzung so starken Reaktionshemmungen unterworfen, daß sie praktisch nicht zu verwirklichen ist.“ An diesem Schluß änderte auch eine neuere Experimentaluntersuchung derselben Forscher¹⁾ über den Zerfall des CCl_4 nichts. Beim langsamen Überleiten von CCl_4 über aktive Kohle bei 400—600° fanden sie Zersetzungswerte, die besonders bei den niedrigen Temperaturen hinter der Theorie weit zurückblieben.

Wie wir in der vorangehenden Abhandlung mitteilen, traten bei der thermischen Zersetzung von COCl_2 in Gegenwart von aktiver Kohle kleine Mengen CCl_4 auf, die ersichtlich nicht dem Zerfall $2\text{COCl}_2 = \text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ entstammten, sondern anderen Ursprunges waren. Es war zu vermuten, daß er in der Reaktion $\text{C} + 2\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4$ zu suchen sei. Dies veranlaßte uns, noch einmal experimentell zu prüfen, ob sich nicht doch bei genügend langer Reaktionsdauer eine Bildung von CCl_4 aus den Elementen nachweisen lasse. Wie vorweg bemerkt sei, ist dies gelungen. CCl_4 entstand aber nur sehr langsam und in kleiner Menge; es bedurfte mühevoller Experimente, um den sicheren Beweis zu erbringen, daß es sich wirklich um eine Entstehung aus den Elementen und nicht um Nebenreaktionen von Verunreinigungen der Kohle od. dgl. handelte.

Auch diesmal wurden bei allen Versuchen, Volumbestimmungen und Analysen (wegen dieser vgl. die erste der beiden voranstehenden Mitteilungen) das Vakuumverfahren und die Vakuumapparatur²⁾ benutzt. Sämtliche Volumangaben gelten wieder, auch bei CCl_4 , für Gas von 0°, 760 mm.

Bei den meisten Versuchen bestand das Reaktionsrohr, in dem die Kohle mit Cl erhitzt wurde, aus den in der vorangehenden Mitteilung angegebenen Gründen aus gewöhnlichem Glas; bei der letzten Versuchsreihe war es aus Quarz.

Die aktive Kohle ist ja leider niemals reiner Kohlenstoff. Wir verwendeten eine Kohle der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, der wir für die Überlassung vielmals danken. Sie war aus „asche-freien“ Filtern hergestellt (1000 Filter von 975 g Gewicht lieferten 43 g Kohle) und bei 1000° mit Wasserdampf aktiviert worden (Schüttgewicht 148 g/Liter, Methylenblauzahl 41%). Im Hochvakuum verlor sie bei Zimmertemperatur in einigen Stunden 5%, bis 950° weitere

¹⁾ M. BODENSTEIN u. P. GÜNTHER, Z. angew. Chem. **43** (1930), 423.

²⁾ Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **54** (A) (1921), 142.

10% an Gewicht. Die nach einem besonderen, in der nachstehenden Mitteilung beschriebenen Verfahren ausgeführte Analyse der bei 950° entgasten Kohle ergab: 0,2—0,3% (= 3—4 Atom-%) H; 0,7—0,9% (= 0,5—0,6 Atom-%) O; 1,0% Asche (etwa zur Hälfte SiO_2 , im übrigen hauptsächlich Eisenoxyd). Wir trockneten die Kohle bei den Versuchen in Glas, wo sich höhere Erhitzung verbot, durch eine Vorbehandlung mit COCl_2 bei 450° , bei den Versuchen in Quarz durch längeres Ausglühen bei 950° im Vakuum. Wie vielfach festgestellt ist und von uns bestätigt wurde, nimmt im Vakuum entgaste aktive Kohle in O oder an der Luft Sauerstoff auf, der beim Wiedererhitzen im Vakuum als C-Oxyd, bei niedrigerer Temperatur vorwiegend als CO_2 , bei höherer als CO erscheint. In einer O-Atmosphäre oxydierte sich unsere Kohle erst oberhalb 200° merklich: I. 0,20 g Kohle mit $20 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ 6 Stunden auf 300° erhitzt (Druck im Rohr 20 cm); gefunden: $19,0 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$, $0,8 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,5 \text{ cm}^3 \text{ CO}$. II. 0,20 g Kohle mit $15 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 400° ; gefunden: $5,2 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$, $7,2 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $6,2 \text{ cm}^3 \text{ CO}$. III. 0,12 g Kohle, die bei 400° mit O behandelt und darauf bei derselben Temperatur entgast war, gab bis 950° ab: kein O, $0,5 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $9,3 \text{ cm}^3 \text{ CO}$; dies entsprach einer Bindung von $43 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/1 \text{ g Kohle}$. In ähnlicher Weise wurde Cl, auch bei höherer Temperatur, zurückgehalten. Als wir 0,2 g Kohle, die bei einem vorherigen Versuch mit Cl auf 400° erwärmt und im Vakuum bei 450° möglichst entgast war, durch dreitägiges Erhitzen mit O_2 auf 400° bei $\frac{1}{5}$ Atmosphäre Druck „aktivierten“, hatten die entstandenen Gase die Zusammensetzung: $1,2 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $0,3 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $11,7 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,5 \text{ cm}^3 \text{ CO}$, kein O_2 .

Wir mußten also von vornherein bei unseren Versuchen mit allerlei Nebenreaktionen rechnen. An diesen konnte sich auch das Glas beteiligen. Von Cl wurde es bei 400° nicht merklich angegriffen: Nachdem wir $59,1 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ 75 Stunden in einem 250 cm^3 -Rohr (unsere sämtlichen Versuche fanden in zugeschmolzenen Gefäßen statt) auf 400° gehalten hatten, fanden wir $58,9 \text{ cm}^3$ unverändertes Cl_2 zurück. Reaktionsprodukte waren nicht nachzuweisen. Dagegen reagierte HCl mit dem Glas bei 400° quantitativ ($\text{MeO} + 2\text{HCl} = \text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$): $3,7 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ gingen in 70 Stunden ganz in H_2O über; im Glas NaCl-Beschlag. H_2O reagiert in der Wärme mit Kohle und Cl nach $2\text{H}_2\text{O} + \text{C} + 2\text{Cl}_2 = \text{CO}_2 + 4\text{HCl}$, so daß sich bei unseren Versuchen in Glasgefäßen beim Auftreten von HCl der Gesamtvorgang $2\text{MeO} + \text{C} + 2\text{Cl}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{MeCl}_2$ als weitere Nebenreaktion abspielen konnte. Er entspricht der Chlorierung des Glases durch COCl_2 , von der in der

vorangehenden Mitteilung die Rede war, und trat auch diesmal ungefähr im gleichen Maß ein.

Unsere für das Füllen der Reaktionsrohre dienende Apparatur ist in Fig. 1 skizziert:

Das Reaktionsrohr enthielt etwa 0,2 g aktiver Kohle in langer Schicht und lag im elektrischen Ofen *B*. Es wurde bei 450° evakuiert, mit reinem COCl_2 von etwa $\frac{1}{2}$ Atmosphäre Druck gefüllt und nach 48 Stunden wieder evakuiert; das COCl_2 wurde zu diesem Zweck erst

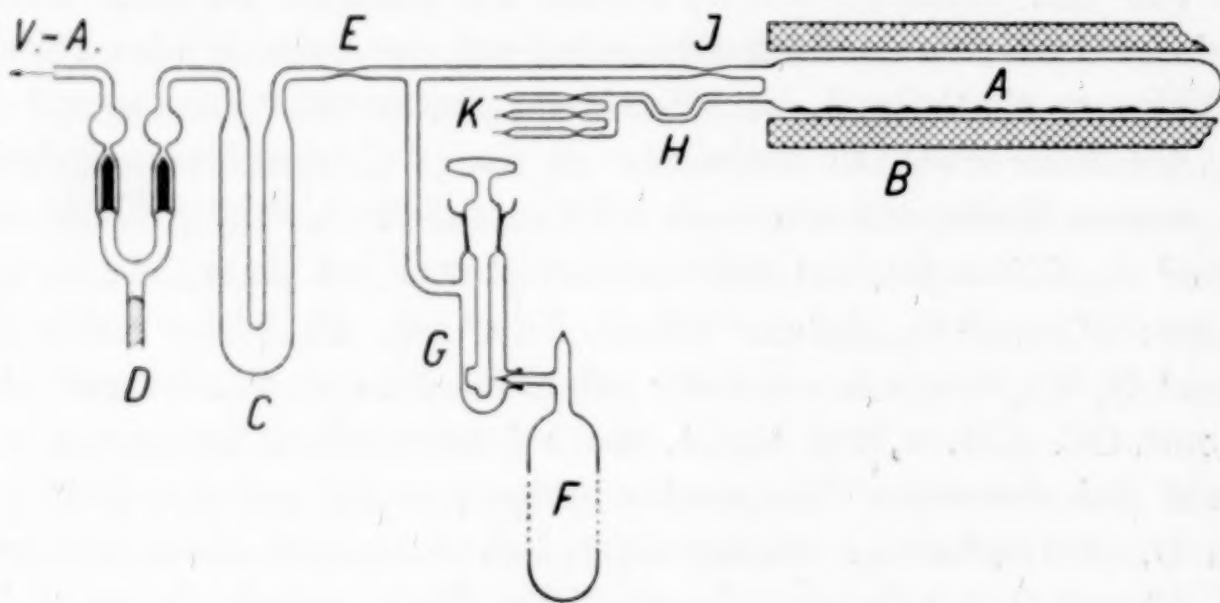


Fig. 1

in *C* mit flüssiger Luft kondensiert, damit das Hg-Ventil *D* geöffnet werden konnte und kein Cl in die Vakuumapparatur gelangte. Es folgten: Absmelzen an der Verengung *E*, Öffnen des Gefäßes *F*, in dem sich eine gemessene Menge Cl befand, mit dem Vakuumrohröffner *G*, quantitatives Kondensieren des Cl in dem niedrigen U-Rohr *H*, Absmelzen des Reaktionsrohres bei *J*. Das U-Röhrchen *H* war so klein, daß es während des Erhitzens der Kohle mit dem Cl im Ofen *B* Platz fand. Nach Beendigung des Versuches wurde es aus dem — geheizt bleibenden — Ofen herausgezogen und schnell mit flüssiger Luft gekühlt, so daß sich die flüchtigen Reaktionsprodukte (CO trat hier nicht auf) möglichst ohne Gleichgewichtsverschiebungen darin kondensierten¹⁾. Darauf kitteten wir eine der Kapillaren *K* in einen mit der Vakuumapparatur verbundenen Vakuumrohröffner ein und brachten das Kondensat aus *H* in die Analysenapparatur (vgl. Fig. 3 in

¹⁾ Anfangs arbeiteten wir ohne das mit dem Reaktionsrohr verbundene Kondensationsgefäßchen und ließen die Reaktionsstoffe durch eine mit dem Vakuumrohröffner abgebrochene Kapillare zur weiteren Untersuchung sogleich in die Vakuumapparatur strömen. Dabei wurden erhebliche Teile der leichten aktiven Kohle mitgerissen und verursachten durch ihr großes Adsorptionsvermögen Versuchsfehler.

unserer vorangehenden Mitteilung; sie trat an Stelle des U-Rohres *C* der obigen Fig. 1; Ofen *A* blieb bis jetzt geheizt), um es dort in der früher beschriebenen Weise zu analysieren. In der Figur sind bei *K* drei Kapillaren angedeutet, in Wirklichkeit waren es meist mehr; sie wurden gebraucht, wenn nacheinander mehrere Versuche mit neuen Cl -Füllungen vorgenommen wurden, ohne daß die Kohle in *A* mit Luft in Berührung kam. Dann wurde das Cl durch die vorher gebrauchte Kapillare in das evakuiert gebliebene Rohr eingelassen, in *H* kondensiert, die betreffende Kapillare abgeschmolzen usw.

Die Versuchstemperatur war mit Ausnahme der zum Schluß zu beschreibenden, bei 500° durchgeführten Versuchsreihe immer 400° . Wir übergehen hier eine große Zahl von Versuchen, bei denen nach Beendigung des einzelnen Versuches Luft in das Reaktionsrohr eingelassen worden war, so daß sich die Kohle immer wieder mit O beladen konnte. Schon dabei gewannen wir die Überzeugung, daß CCl_4 aus den Elementen entstand; die Sicherheit des Ergebnisses wurde aber durch die Nebenreaktionen doch erheblich beeinträchtigt. Es bedeutete einen wesentlichen Fortschritt, als wir mit der eben geschilderten Arbeitsweise eine Reihe von Versuchen ausführten, ohne daß die Kohle inzwischen Luft aufnehmen konnte (0,2 g aktive Kohle aus Filterstoff; Reaktionsrohr aus Glas, 145 cm^3 Inhalt):

IV. a) $77,7 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ 70 Stunden bei 400° (Druck beim Erhitzen 1,3 Atm.). Gefunden: $69,7 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $3,1 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $0,7 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,5 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$; CCl_4 -Ausbeute: $8,1\%$ (d. h. $8,1\%$ des angewendeten Cl als CCl_4 gefunden).

b) $69,9 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ 65 Stunden bei 400° (1,2 Atm.). Gef.: $67,6 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $1,1 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $0,1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,1 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$; $3,2\%$ CCl_4 .

c) $74,4 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ 70 Stunden bei 400° (1,3 Atm.). Gef.: $71,4 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $1,3 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $0,2 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,1 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$; $3,5\%$ CCl_4 .

d) $80,3 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ 115 Stunden bei 400° (1,4 Atm.). Gef.: $76,4 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $1,6 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $0,2 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,1 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$; $4,0\%$ CCl_4 .

Diese Versuche zeigten, daß bei wiederholter Behandlung derselben Kohle mit Cl immer wieder CCl_4 entstand, anfangs in größerer, später in kleinerer, aber ungefähr gleichbleibender Menge.

Wir versuchten, die Reaktionsfähigkeit der Kohle durch „Aktivierung“ mit O wieder zu erhöhen, und ließen trockene Luft 24 Stunden bei 400° auf die Kohle einwirken¹⁾. Danach wurde einige Stunden bei 450° evakuiert und neues Cl eingelassen:

¹⁾ Es bildeten sich $13,8 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ entsprechend 4% Kohleabbrand.

e) $82,4 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ 50 Stunden bei 400° (1,4 Atm.). Gef.: $73,8 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $3,6 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $1,6 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,1 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$; 8,9% CCl_4 .

f) $69,8 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ 90 Stunden bei 400° (1,2 Atm.). Gef.: $66,2 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $1,6 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $0,4 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,1 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$; 4,7% CCl_4 .

Die Reaktionsfähigkeit war also in der Tat bei IVe durch die O-Behandlung etwa bis auf den ursprünglichen Wert vergrößert und sank bei IVf wieder. Nochmalige „Aktivierung“, diesmal mit O von $\frac{1}{5}$ Atm. Druck (400° , 95 Stunden, 3,2% Kohleabbrand), hatte dasselbe Ergebnis:

g) $83,0 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ 45 Stunden bei 400° (1,4 Atm.). Gef.: $75,4 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $3,1 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $0,6 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,1 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$; 7,6% CCl_4 .

Die „Aktivierung“ der Kohle war unverkennbar. Ob es sich um eine wirkliche Aktivierung der Oberfläche handelte oder ob durch den Abbrand weniger aktiv gewordene Teile beseitigt wurden, bleibe dahingestellt.

Die Nebenreaktionen waren bei dieser Versuchsreihe geringfügig: HCl trat in etwas größerer Menge bloß beim ersten Versuch auf, CO_2 nur, nachdem die Kohle mit Luft in Berührung gewesen war.

Die Drucke im Reaktionsrohr lagen bisher zwischen 1,2 und 1,4 Atm. Im Gleichgewicht $\text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CCl}_4$ muß Drucksteigerung die CCl_4 -Ausbeute vermehren. Wenn auch bei unseren Versuchen keine Gleichgewichte erreicht wurden, so entstand doch deutlich mehr CCl_4 , sobald im Reaktionsgefäß höherer Druck herrschte:

V. $57,9 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ in 35 cm^3 -Rohr mit 0,2 g Kohle (bei 500° entgast) 85 Stunden bei 400° (4,1 Atm.). Gefunden: $44,4 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $3,1 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $2,9 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,3 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$; 11% CCl_4 , also größere CCl_4 -Ausbeute als zuvor. In Wirklichkeit ist diese noch höher gewesen, denn beim Öffnen der Kapillare (das U-Röhrchen H, Fig. 1, war hier noch nicht verwendet worden) wurde aus dem Rohr viel Kohle mitgerissen, die erhebliche Mengen Cl und CCl_4 zurückhielt. Infolgedessen war auch die insgesamt nachgewiesene Cl-Menge ($50,7 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$) bei diesem Versuch viel kleiner als die angewendete ($57,9 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$). Bei der Beurteilung der Ausbeute ist freilich auch zu berücksichtigen, daß bei der Kleinheit des Reaktionsraumes eine verhältnismäßig größere Kohleoberfläche für die Reaktion mit dem Cl zur Verfügung stand. Ein ebenfalls bei erhöhtem Druck in Gegenwart von FeCl_3 vorgenommener Versuch lieferte noch mehr CCl_4 :

VI. $94,1 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ in 95 cm^3 -Rohr mit 0,2 g Kohle und etwa 0,1 g FeCl_3 (im Vakuum sublimiert) 65 Stunden bei 400° ($2\frac{1}{2}$ Atm.). Gefunden: $73,0 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $7,0 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, $4,3 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $1,4 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$; 15%

CCl_4 . Es fehlten wieder $6,4 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$. Das CCl_4 war praktisch rein: Schmelzpunkt $-22,5^\circ$ statt $-23,0^\circ$, 0°-Tension 34 mm statt 33,4 mm.

Die folgende Versuchsreihe wurde in einem Quarzrohr bei 500° mit besonderer Genauigkeit durchgeführt. Das Arbeiten mit Quarz bot den Vorteil, daß wir die Versuchstemperatur um 100° erhöhen konnten, daß Nebenreaktionen mit dem Gefäßmaterial ausgeschlossen waren und daß sich die aktive Kohle durch vorheriges Erhitzen im Vakuum bis auf 950° im Reaktionsraum selbst entgasen ließ. Im übrigen wurden die Versuche wie bei IV vorgenommen. Eine Reihe von Kapillaren am Reaktionsrohr erlaubten, das Rohr zu entleeren und wieder zu füllen, ohne daß die Kohle mit Luft in Berührung kam. Das Rohr wurde nach jedem Versuch auf 550° gebracht und einige Stunden mit der Vakuumapparatur in Verbindung gelassen, damit die Kohle möglichst wenig Adsorbiertes zurückhielt.

Rohrvolum 130 cm^3 . Temperatur 500° . Druck 1,6—1,7 Atm. 0,20 g Kohle, bei 950° im Reaktionsrohr entgast. Alles in Kubikzentimetern: VII. a) $74,8 \text{ Cl}_2$ 70 Stunden.

Gef.: $54,9 \text{ Cl}_2$, $3,7 \text{ CCl}_4$, $0,1 \text{ CO}_2$, $11,0 \text{ HCl}$; $9,6\% \text{ CCl}_4$.

b) $74,1 \text{ Cl}_2$ 100 Stunden.

Gef.: $66,6 \text{ Cl}_2$, $3,9 \text{ CCl}_4$, $0,02 \text{ CO}_2$, $0,03 \text{ HCl}$; $10,5\% \text{ CCl}_4$.

c) $80,4 \text{ Cl}_2$ 70 Stunden.

Gef.: $75,5 \text{ Cl}_2$, $2,3 \text{ CCl}_4$, 0 CO_2 , $0,04 \text{ HCl}$; $5,7\% \text{ CCl}_4$.

d) $78,9 \text{ Cl}_2$ 115 Stunden.

Gef.: $71,1 \text{ Cl}_2$, $3,4 \text{ CCl}_4$, 0 CO_2 , $0,03 \text{ HCl}$; $8,4\% \text{ CCl}_4$.

Hiernach erhitzten wir die Kohle im Vakuum schnell bis auf 950° , um festzustellen, wieviel sie an Reaktionsprodukten adsorbiert hatte: Abgegeben wurden $2,6 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ und $0,07 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$, kein CCl_4 . Darauf „aktivierten“ wir die Kohle, indem wir in das Rohr reinen O (150 mm Druck) hineinließen und es 70 Stunden auf 400° erwärmten. Beim Erhitzen bis auf 950° ließen sich danach abpumpen: $0,8 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $9,3 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $12,3 \text{ cm}^3 \text{ CO}$. Bemerkenswerterweise hatte die Kohle selbst bei 950° im Vakuum noch etwas Cl zurückgehalten, das erst durch O ausgetrieben wurde. Jetzt setzten wir die Versuche wie vorher fort:

VII. e) $75,9 \text{ Cl}_2$ 95 Stunden.

Gef.: $67,1 \text{ Cl}_2$, $3,6 \text{ CCl}_4$, 0 CO_2 , $0,03 \text{ HCl}$; $9,5\% \text{ CCl}_4$.

f) $74,5 \text{ Cl}_2$ 170 Stunden.

Gef.: $68,4 \text{ Cl}_2$, $3,1 \text{ CCl}_4$, 0 CO_2 , 0 HCl ; $8,3\% \text{ CCl}_4$.

Beim folgenden letzten Versuch steigerten wir die Temperatur auf 600° :

g) 73,4 Cl_2 70 Stunden.

Gef.: 68,0 Cl_2 , 2,9 CCl_4 , 0,05 CO_2 , 0 HCl ; 7,9% CCl_4 .

CO trat niemals auf. Insgesamt hatten sich 22,7 cm^3 CCl_4 gebildet, d. h. etwa 7% des C der Kohle waren chloriert worden. Die bei den Analysen erhaltenen CCl_4 -Proben wurden vereinigt. Das Präparat hatte nach dem Trocknen über festem KOH den Schmelzpunkt $-24,0^\circ$ (reines CCl_4 $-23,0^\circ$), die Tensionen 3 mm bei -37° (3 mm), 5 mm bei -30° (5 mm), 14 mm bei -14° (14 mm), das Litergewicht 6,73 g (6,85 g).

Dieser in jeder Hinsicht einwandfrei verlaufene Versuch ließ keinen Zweifel, daß hier wirklich CCl_4 aus C und Cl entstanden war. Die Reaktion verlief wieder überaus langsam. Allerdings war die Berührungsfläche zwischen dem Cl und der aktiven Kohle, die sich nur in kleiner Menge (wir mußten mit dem Material sparen) und in einer schmalen Schicht im Reaktionsrohr befand, verhältnismäßig klein. Ein Gleichgewicht war, das zeigt z. B. die Vergleichung der Erhitzungszeiten und CCl_4 -Ausbeuten bei VIIc und VIId, nicht erreicht. Trotzdem übertraf die gefundene CCl_4 -Menge (8%) bei 600° die auf thermodynamischer Grundlage — freilich nur nach der Näherungsformel — berechnete (vgl. den Anfang dieser Abhandlung; für 2 Atmosphären Druck berechnen sich 5%).

Bei den 500° -Versuchen ist der Einfluß der „Aktivierung“ der Kohle mit O auf die CCl_4 -Ausbeute zwar erkennbar, doch nicht so stark wie bei 400° .

Die Bildung der großen HCl -Menge, 11 cm^3 , beim ersten Versuch (VIIa) ist ohne Zweifel auf den H-Gehalt der Kohle zurückzuführen. Dieser ergibt sich aus dem gefundenen HCl -Volum zu etwa 0,3%¹⁾. Analytisch (vgl. die nachstehende Mitteilung) fanden wir ihn zu 0,2 bis 0,3%. Der Wasserstoff der Kohle ist also durch das Cl bei 500° praktisch vollständig in HCl verwandelt worden, worauf sich ein Verfahren zur Bestimmung des H-Gehaltes solcher Kohlen gründen ließe.

Da die Kohle, wie erwähnt, etwas Fe-haltig war, entstand bei den Versuchen ein wenig FeCl_3 , das bei 500° noch in der Kohle blieb, bei 950° (nach Versuch VIId) aber heraussublimierte und am Rohrende erschien (1,1 mg Fe). Einen Einfluß auf die CCl_4 -Bildung hatte seine Beseitigung ersichtlich nicht. SiCl_4 , dessen Entstehung (Quarzrohr, SiO_2 -Gehalt der Asche) möglich gewesen wäre, ließ sich nicht nachweisen. Es mußte im Laufe der Analyse beim CCl_4 bleiben und bei

¹⁾ Genau war das Gewicht der bei 950° entgasten Kohle nicht festzustellen.

dessen Behandlung mit Kalilauge hydrolysiert werden. Wir fanden aber in dieser so wenig Cl, daß es weniger als $0,01 \text{ cm}^3 \text{ SiCl}_4$ entsprach.

Die Cl-Bilanzen der Versuche VIIa bis g zeigen, daß die Kohle bei den einzelnen 500° -Versuchen wechselnde kleine Mengen Cl zurückhielt oder abgab, wie ja auch schon das Freiwerden von $2,6 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ beim Erhitzen auf 950° nach Versuch VII d bewies.

Nachdem somit festgestellt ist, daß C und Cl bei $400\text{--}600^\circ$ langsam miteinander reagieren, kann es als sicher gelten, daß die Bildung der kleinen CCl_4 -Mengen, die bei unseren Versuchen über den thermischen Zerfall des COCl_2 — nur in Gegenwart von Kohle — auftraten (vgl. die vorangehende Mitteilung), auf diese Reaktion zurückzuführen ist. Auch in quantitativer Beziehung herrschte Übereinstimmung. Bei den Versuchen mit COCl_2 bei 400° fanden wir $4\text{--}10\%$ CCl_4 (wieder bezogen auf das vorhandene Cl), jetzt bei 400° $3\text{--}9\%$.

Anhangweise sei noch kurz mitgeteilt, daß wir auch aus einer durch Reduktion von CO an Fe bei 450° dargestellten, mit verdünnter Salpetersäure gereinigten Kohle¹⁾, die wir der Liebenswürdigkeit von Herrn ULRICH HOFMANN verdanken, und Cl bei 400° CCl_4 erhielten, doch in noch wesentlich kleinerer Ausbeute als bei der Filterstoffkohle²⁾.

Die Frage bleibt offen, warum diese Reaktionen, an denen sich CCl_4 beteiligt, den Erwartungen der thermodynamischen Berechnung so wenig entsprechen, warum die Reaktion $2\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ nicht zu verwirklichen ist, warum CCl_4 so zögernd aus den Elementen entsteht und in sie zerfällt. Die von BODENSTEIN und GÜNTHER geäußerte Vermutung, daß bei ihren Versuchen vielleicht die katalytische Wirkung der aktiven Kohle durch den bei der Zersetzung des CCl_4 abgeschiedenen, ungewöhnlich dichten Kohlenstoff gelähmt wurde, kann für die Bildung des CCl_4 aus Kohle und Cl kaum zutreffen, da hier immer neue Schichten Kohle freigelegt werden.

Der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft danken wir bestens für die Überlassung großer Mengen flüssiger Luft, durch die sie diese Untersuchungen förderte.

¹⁾ Analyse in der nachstehenden Mitteilung.

²⁾ $0,20 \text{ g}$ Kohle (zuvor bei 950° in Quarzgefäß entgast; im Glasreaktionsrohr bei 400° mit COCl_2 vorbehandelt) und $81,7 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ 65 Stunden bei 400° ($1,4 \text{ atm.}$). Gef. $80,8 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$, $0,2 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$ (durch Tensionsmessung identifiziert), $0,03 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $0,6 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$; $0,5\%$ CCl_4 -Ausbeute. Letztere stieg nach Aktivierung der Kohle mit Luft bei 400° auf $1,1\%$ (68 Stunden auf 400° ; $0,8 \text{ atm.}$).

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1930.

Bestimmung kleiner Mengen H und O in aktiver Kohle

VON ALFRED STOCK, HERMANN LUX und JOHN W. R. RAYNER

Mit 2 Figuren im Text

Gelegentlich der in den vorangehenden Mitteilungen beschriebenen Untersuchungen wünschten wir den kleinen H- und O-Gehalt der verwendeten aktiven Kohle mit möglicher Zuverlässigkeit kennenzulernen. Das hierbei verwendete Verfahren kann in ähnlichen Fällen dienen. Es besteht im wesentlichen darin, daß die Kohle entgast und mit einem bekannten Volum Sauerstoff (V_1) verbrannt wird. Das dabei entstandene Wasser wird kondensiert und bestimmt, woraus sich der H-Gehalt ergibt. Das Restgas besteht aus CO_2 und dem unverbrauchten O. Fügt man dem Volum des Restgases das Volum des im H_2O enthaltenen O hinzu (V_2), so ist $V_2 - V_1$ der O-Gehalt der analysierten Kohle.

Über die Zusammensetzung der sogenannten aktiven Kohlen, die ja niemals reiner Kohlenstoff sind, sondern noch mindestens H und O enthalten, finden sich im Schrifttum sehr widersprechende Angaben¹⁾. Der Stoff selbst ist sicher nicht einheitlich. Wegen seines außerordentlichen Adsorptionsvermögens bindet er H_2O , Bestandteile der Luft usw. Vom Adsorbierten ist er nur schwer, durch Erhitzen im Vakuum, zu befreien, so daß seine Wägung auf Schwierigkeiten stößt. Wirklich genaue Analysenverfahren fehlen. Man verfuhr bisher meist so, daß man die Kohle, so gut es ging, entwässerte und entgaste, sie unter Ausschluß von CO_2 und H_2O , gelegentlich auch in einem evakuierten Gefäß wog und nach den Regeln der Elementaranalyse verbrannte. So kommt man zwar leicht zu übereinstimmenden Zahlen; mit deren Richtigkeit ist es aber schlecht bestellt²⁾.

Den Gegenstand unserer Untersuchung bildete die aktive Kohle aus Filterstoff, die wir von der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft bekommen hatten (vgl. die vorangehende Mitteilung). Sie verlor im Vakuum bei Zimmertemperatur etwa 5%, bis 950° weitere 10%

¹⁾ Vgl. O. RUFF, Koll. Beihefte 26 (1928), 312.

²⁾ Vgl. O. RUFF, Kolloidtschr. 34 (1924), 135.

ihres Gewichtes. Von 100 mg bei Zimmertemperatur entgaster Kohle (100 mg C = 187 cm³ „C“ als Gas¹⁾) wurden abgegeben:

		CO ₂ cm ³	CO cm ³	H ₂ O cm ³	H ₂ cm ³
zwischen 20 und 450°	0,24	0,40	0,26	0
„ 450 „ 950°	0	5,0	0	2,6
„ 20 „ 950°	0,37	5,8	0,12	3,0
„ 20 „ 750°	0,65	4,8	0,10	0,1

Die Ausführung der Verbrennung (vgl. die Skizze der Apparatur Fig. 1) sei an einem bestimmten Beispiel beschrieben:

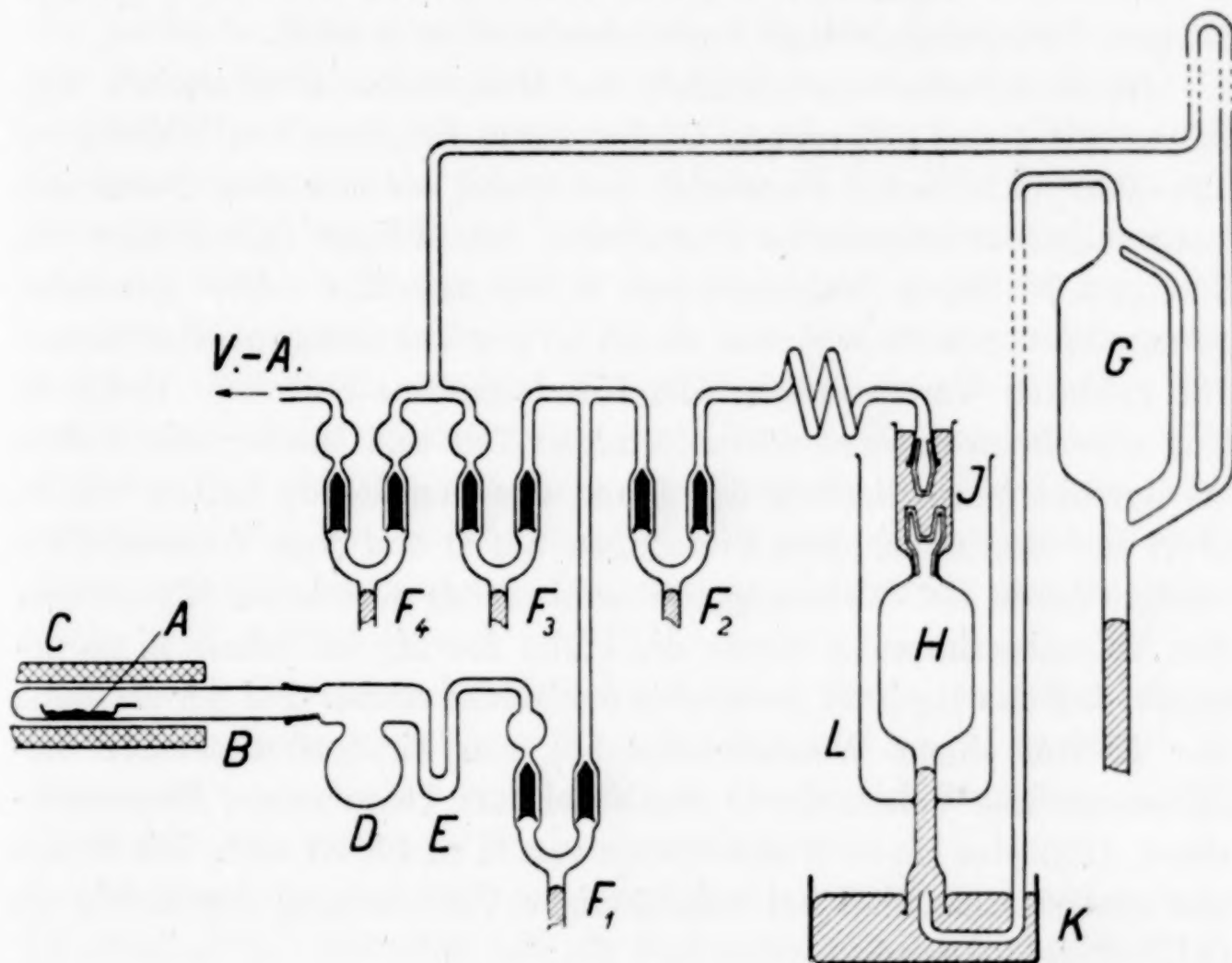


Fig. 1

Im Pt-Schiffchen A (4 cm lang), das in dem durchsichtigen Quarzrohr B (20 cm lang, 1,3 cm weit) lag, befand sich die Kohle (Einwaage: 50,55 mg). Sie war vor Beginn der eigentlichen Verbrennung durch Erhitzen auf 950° im Vakuum entgast, wobei sie 6,97 mg = 13,7% an Gewicht verloren hatte (Endgewicht 43,58 mg), und nach dem Wägen noch einmal an Ort und Stelle in B im Vakuum auf 950° erhitzt (Nickelrohrföfen C) worden. Hierbei gab sie nach früheren Versuchen den bei der Wägung adsorbierten Sauerstoff als CO₂ und CO ab. Quarzrohr B war mit Marineleim (Kittstelle gekühlt) in das Glas-

¹⁾ Alle angegebenen Volume, auch nicht gasförmiger Stoffe, beziehen sich auf Gas von 0°, 760 mm.

gefäß *D* eingekittet, das sich in das U-Rohr *E* fortsetzte (Gesamt-volum von *B*, *D* und *E* etwa 120 cm³). *F*₁ bis *F*₄ waren Hg-Schwimmer-ventile. An *F*₄ schloß sich die Vakuumapparatur¹⁾ an. Rechts in der Skizze ist die selbsttätige Hg-Pumpe *G*²⁾ angedeutet. Das Gasmeß-gefäß *H* diente zur Bestimmung der Volume des O und der Verbren-nungsgase. Unten endete es in Schale *K* unter Hg über dem Gas-ableitungsrohr der Hg-Pumpe. Oben trug es das poröse, für Gase durchlässige, für Hg undurchlässige Hg-Kontaktventil *J*³⁾, durch das es mit der Pumpe, mit der Verbrennungsapparatur und mit der übrigen Vakuumapparatur verbunden werden konnte.

Nachdem alles einschließlich des Meßgefäßes *H* evakuiert war, füllten wir dieses mit reinem O, der durch Erhitzen von KMnO₄ auf 220—230° (Al-Block), Verwerfen des zuerst entwickelten Gases und mehrmaliges fraktioniertes Destillieren des übrigen (Kühlbäder von flüssigem N, durch Einblasen von H auf ungefähr —200° gebracht) gewonnen war (aufbewahrt in einem an der Vakuumapparatur sitzen-den größeren Vorratskolben mit Kondensations-U-Rohr). Gefäß *H* trug an seinem unteren röhrenförmigen Teil eine Marke; sein Volum bis dorthin (einschließlich der Poren des Ventiles *J*) hatten wir zu 116,1 cm³ bestimmt. Das Einbringen des O aus dem Vorratskolben erfolgte durch die Vakuumapparatur hindurch mittels der Hg-Pumpe. Zur Volumbestimmung wurde die Höhe des Hg in Schale *K* so ge-regelt, daß das Hg in *H* gerade bis zur Marke stand. Bei der Messung war *H* von einem Wassermantel (*L*) von Zimmertemperatur um-schlossen. Das Volum des O ergab sich aus Temperatur, Barometer-stand, Höhe des Hg in *H* und Volum von *H* zu 102,31 cm³. Die Menge war so bemessen, daß bei vollständiger Verbrennung der Kohle ein O-Überschuß blieb.

Jetzt führten wir, nachdem Ofen *C* auf etwa 600° gebracht war, den größten Teil des O nach Herstellen des Kontaktes in Ventil *J* durch *F*₂ und *F*₁ hindurch in die Verbrennungsapparatur über, indem wir U-Rohr *E* auf —200° abkühlten. Nach Kondensieren des O in *E* wurde *F*₁ geschlossen. Weil Sauerstoff bei —200° noch eine Tension von etwa 6 cm hat, blieb in dem (möglichst klein gehaltenen) Raum zwischen *F*₁ und *J* ein Sauerstoffrest zurück, der später wieder mit dem übrigen Gas vereinigt und gemessen wurde. Wir ließen den Sauerstoff in *E* verdampfen (Druck in der Verbrennungsapparatur etwa 0,9 Atm.). Bei 600° begann die Verbrennung der Kohle schon

¹⁾ A. STOCK, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **54** (A) (1921), 142.

²⁾ A. STOCK, Z. Elektrochem. **23** (1917), 35.

³⁾ A. STOCK, Z. Elektrochem. **23** (1917), 33.

mit ziemlicher Geschwindigkeit. Wir steigerten die Temperatur allmählich auf 950° und halfen der Oxydation nach, indem wir das entstandene CO_2 durch Kühlen des kolbenförmigen Ansatzes von D mit flüssiger Luft aus dem Gas entfernten. Nachdem die Verbrennung, die langsam vorgenommen werden mußte, damit keine Kohleteilchen verstäubten, beendet war (Dauer $1\frac{1}{2}$ Stunden), hoben wir den Kontakt bei J auf, öffneten Ventil F_1 und ließen die Verbrennungsgase langsam in die Hg-Pumpe strömen. Dabei wurde E auf -100° abgekühlt (schon einige Zeit vor Öffnen von F_1 begonnen), so daß sich das gebildete H_2O darin kondensierte. CO_2 und O brachten wir mit der Pumpe durch K hindurch wieder in das Meßgefäß H und bestimmten das Volum wie vorher: $101,21 \text{ cm}^3$. Der Genauigkeit — die Analyse beruht auf der kleinen Differenz großer Volume — kommt es zugute, daß bei diesem Verfahren die Volummessungen vor und nach der Analyse in demselben Gefäß ausgeführt werden.

Die CO_2 -Bestimmung erfolgte in der Vakuumapparatur, indem das CO_2 -O-Gemisch aus dem Meßgefäß durch ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr geleitet wurde, wo sich das CO_2 kondensierte. Wir führten CO_2 und O nach ihrer Trennung in die Hg-Wanne über, maßen das CO_2 -Volum ($77,20 \text{ cm}^3$)¹⁾ und prüften die Reinheit beider Gase. Das CO_2 wurde von Alkali restlos absorbiert. Der Sauerstoff erwies sich als frei von N und CO.

Das in E gesammelte H_2O destillierten wir in ein mit einem gewöhnlichen Hahn versehenes Wägegläschen und wogen es darin. Der Aschegehalt der Kohle ergab sich aus der Gewichtszunahme des Pt-Schiffchens zu $0,42 \text{ mg}$. Analysenergebnis:

Gewicht der bei 950° entgasten Kohle: $43,58 \text{ mg}$ (entsprechend $81,4 \text{ cm}^3$ „C“). Gefunden $1,30 \text{ mg H}_2\text{O}$ entsprechend $1,62 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ und $0,81 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$. Zur Verbrennung angewendet $102,31 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$.

Gefunden $77,20 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. Unter Berücksichtigung der wahren Dichte des CO_2 bei den hier in Betracht kommenden Drucken waren ohne den O-Gehalt der Kohle an $\text{CO}_2 + \text{O}$ zu erwarten

warten	$101,82 \text{ cm}^3$
gefunden wurden	$101,21 \text{ cm}^3$
d. h.	$- 0,61 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$
O-Gehalt des H_2O	$+ 0,81 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$
also O-Gehalt der Kohle	$0,20 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$

¹⁾ Im folgenden sind die Korrekturen für die Abweichung der wahren Dichte des CO_2 von der „idealen“ berücksichtigt.

Es berechnet sich hiernach die Zusammensetzung der Kohle in Gewichtsprozenten¹⁾ zu 0,3% H (4,0 Atom-%), 0,7% O (0,5 Atom-%), 1,0% Asche, 98,0% C. Eine geringe Unsicherheit wird dadurch verursacht, daß das in der Asche als Oxyd vorhandene Fe in der bei 950° entgasten Kohle als Metall oder als Carbid enthalten gewesen sein wird.

Die ebenso durchgeführte Analyse einer anderen Probe dieser aktiven Kohle führte zu ähnlichen Zahlen: 0,2% H, 0,9% O, 1,1% Asche, 97,8% C. Wie in der vorangehenden Abhandlung mitgeteilt wurde, ergab sich der H-Gehalt aus der beim Glühen der Kohle in Cl gefundenen HCl-Menge ebenfalls zu etwa 0,3%. Dagegen wurden bei der von einer analytisch besonders erfahrenen Stelle ausgeführten üblichen Mikroverbrennung derselben Kohle (Einwaage 4—5 mg) im Mittel gefunden: 1,2% H, 1,5% O, 96,5% C, 0,8% Asche. Die Proben waren ebenfalls vor der Analyse bei 950° im Vakuum entgast, nach dem Erkalten im Vakuum möglichst schnell in einer N-Atmosphäre in ein Wägegläschen mit Schliffstopfen gebracht worden usw. Die gewöhnliche Verbrennung ist eben aus den oben erörterten Gründen unsicher.

Vor den beschriebenen Analysen hatten wir uns durch einen ohne Kohle, im übrigen wie oben ausgeführten Blindversuch von der Zuverlässigkeit der Messungen usw. überzeugt: Angewendet 65,91 cm³ O₂, wiedergefunden 65,95 cm³ O₂ (ganz CO₂-frei); das Gewicht des H₂O-Wägegefäßes wurde vor und nach dem Versuch auf 0,05 mg übereinstimmend gefunden.

Nach demselben Verfahren analysierten wir zwei andere reine Kohlesorten, für deren Überlassung wir Herrn ULRICH HOFMANN bestens danken, nämlich die aus CO und Fe dargestellte Kohle, die wir (vgl. die vorangehende Mitteilung) ebenfalls für einen Chlorierungsversuch benutzt hatten, und eine „Glanzkohle“, die durch Zersetzung von Benzindampf an einer 900° heißen Porzellantiegelwand gewonnen war²⁾. Analysenzahlen:

CO-Kohle: Zwischen 300° und 950° im Vakuum abgegeben 0,2 cm³ CO₂, 1,1 cm³ CO, 0,4 cm³ H₂. Gewogen 0,42 mg H₂O entsprechend 0,26 cm³ O₂, 0,10 mg Asche (Fe-Oxyd). Zur Verbrennung angewendet 65,88 cm³ O₂. Gefunden 47,89 cm³ CO₂ entsprechend 25,82 mg C.

¹⁾ Summe H + O + Asche + C (entspr. d. gefund. CO₂) = 100. Das sich so ergebende Gewicht ist um etwa 1% kleiner als das durch Wägen der entgasten Kohle gefundene (vgl. oben), weil diese beim letzten Erhitzen im Vakuum auf 950° vor der Verbrennung noch CO₂ + CO verlor. Uns kam es hier auf die Zusammensetzung der Kohle nach der Entgasung bei 950° an, wie wir sie bei Versuchsreihe VII der vorangehenden Mitteilung benutzten.

²⁾ Vgl. K. A. u. U. HOFMANN, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 59 (1926), 2433.

An $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ zu erwarten	65,59 cm^3
gefunden	65,28 cm^3
d. h.	— 0,31 $\text{cm}^3 \text{O}_2$
O-Gehalt des H_2O	+ 0,26 $\text{cm}^3 \text{O}_2$
also O-Gehalt der Kohle	— 0,05 $\text{cm}^3 \text{O}_2$

d. h. praktisch null.

Zusammensetzung der bei 950° entgasten Kohle: 25,82 mg C, 0,05 mg H, 0,10 mg Asche entsprechend 99,4% C, 0,2% H, 0,4% Asche. Herr ULRICH HOFMANN gab früher¹⁾ als Zusammensetzung von CO-Kohlen (die nicht so vollständig entgast und so sorgfältig gereinigt waren) an: 91,8—96,1% C, 0,2—0,5% H, 1,7—6,1% O, 1,6—3,6% Fe.

Bei der Glanzkohle fanden wir (nach Abzug von 1,1 mg unverbrennbarer Substanz, ersichtlich Teile der Wandung des Tiegels, der bei der Darstellung benutzt war) 30,08 mg C, 0,14 mg H, 0,16 mg O entsprechend 99,0% C, 0,5% H, 0,5% O. ULRICH HOFMANN²⁾: 99,0% C, 0,3% H, 0,7% O. Von $300\text{—}950^\circ$ abgepumpt: 0,02 $\text{cm}^3 \text{CO}_2$, 0,05 $\text{cm}^3 \text{CO}$, 0,74 $\text{cm}^3 \text{H}_2$.

Das hier benutzte Analysenverfahren weiter auszubauen, lag außerhalb unseres Planes; insbesondere haben wir auch nicht versucht, in welcher Weise es durch einen in den vorliegenden Fällen fehlenden N- und S-Gehalt der Kohlen beeinflusst wird. Daß letzterer durch Bildung von SO_3 und H_2SO_4 stören wird, läßt sich voraussehen.

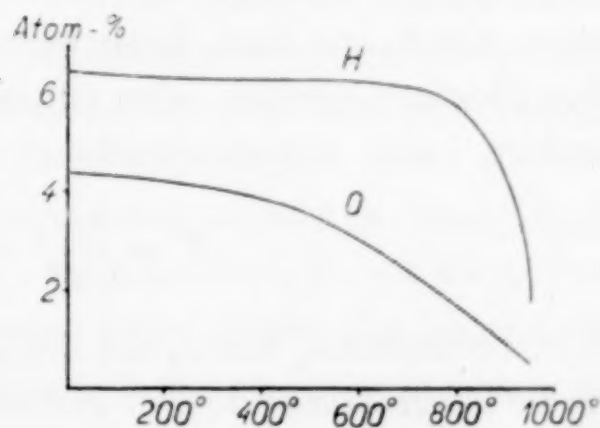


Fig. 2

Anhangsweise seien in Fig. 2 die Mengen H und O veranschaulicht, die in der Filterstoffkohle beim Erhitzen im Hochvakuum bei den verschiedenen Temperaturen noch vorhanden waren. Die Kurven sind erhalten, indem von obigen Analysen der bei 950° entgasten Kohle ausgegangen und berücksichtigt wurde, was die Kohle bei den verschiedenen Temperaturen bis 950° an CO_2 , CO, H_2O und H abgegeben hatte. Während der O-Gehalt schon bald allmählich kleiner wird, sinkt der H-Gehalt wesentlich erst oberhalb 750° ³⁾ ziemlich plötzlich.

¹⁾ ULRICH HOFMANN, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **61** (1928), 1180.

²⁾ ULRICH HOFMANN, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **61** (1928), 2183.

³⁾ Auch H. H. LOWRY u. G. A. HULETT, Journ. Am. Chem. Soc. **42** (1920), 1408, machten schon darauf aufmerksam, daß aktive Kohle H erst nach CO abgibt.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1930.

Strahlung und Molekulareigenschaften

Von R. D. KLEEMAN¹⁾

§ 1. Einleitung

Der Verfasser hat früher²⁾ durch verschiedene Erwägungen abgeleitet, daß ein Elektron oder ein Proton in Bewegung Temperaturstrahlung absorbiert, die als innere Energie aufgespeichert wird. Dies kommt zum Ausdruck durch eine Änderung in der Verteilung des Elektronenfeldes, und die Intensität des Feldes nimmt im allgemeinen ab. Auf Grund dieser Erscheinung wird ein Elektron, das eine BOHR'sche Bahn in einem Atom beschreibt, möglicherweise eine stationäre Lage auf ihr annehmen, bei welcher es sich nicht unter der Wirkung einer Kraft aus dem Kern befindet. Die Kraft F , die der Kern auf das Elektron ausübt, oder allgemein zwischen einer Ladung und einer andern kann dementsprechend geschrieben werden

$$F = \frac{e_1 e_2}{r^2} \Phi(u_1, u_2, e_1, e_2, r) \quad (1)$$

Hier bedeuten e_1 und e_2 die Ladungen, u_1 und u_2 ihre inneren Energien und r ihren Abstand. Für gewisse Werte von r haben wir augenscheinlich in dem Atom

$$\Phi(u_1, u_2, e_1, e_2, r) = 0 \quad (2)$$

Je größer der Abstand eines Elektrons in einer stationären Lage von dem Kern ist, um so größer ist sein innerer Energiegehalt in Übereinstimmung mit der BOHR'schen Bedingung, daß Energie verbraucht wird, um ein Elektron von einer inneren auf eine äußere Bahn zu bringen. Ein Elektron wird beim Übergang von einer äußeren zu einer inneren stationären Lage, die Abnahme Δu der inneren Energie in den Raum strahlen, entsprechend der BOHR'schen Gleichung

$$\Delta u = h \nu, \quad (3)$$

wo ν die Frequenz und h die PLANCK'sche Konstante bedeuten.

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ R. D. KLEEMAN, Phil. Mag. **7** (1929), 493; Nature **124** (1929), 728; Science **70** (1929), 478; **71** (1930), 340; **72** (1930) 224.

Wenn ein Atom Translations- oder Rotationsbewegung oder beide besitzt, werden die Elektronen nach dem Vorhergehenden strahlende Energie absorbieren. Jedes Elektron wird dementsprechend periodisch nach einer vom Kern weiter entfernten Lage wandern, entsprechend seiner Zunahme an innerer Energie, oder das Atom erfährt eine Ausdehnung als Ganzes. Wenn aber das Atom mit einem anderen zusammenprallt, werden die Elektronen zu den kernnäheren Lagen zurückfallen, wobei sie Strahlung nach Gleichung (3) aussenden. Durch diese Eigenschaft des Atoms können mehrere chemische und physikalische Eigenschaften der Molekeln erklärt werden.¹⁾

Wenn zwei in gewissem Abstand befindliche Elektronen einander genähert werden, so kann der Zuwachs an potentieller Energie ganz oder zum Teil in innere Energie übergehen, welche einem oder beiden Elektronen erteilt wird, wie der Verfasser bereits früher gezeigt hat. Gleichfalls kann die Zunahme potentieller Energie in innere Energie übergehen, wenn zwei Ladungen von entgegengesetztem Vorzeichen in einen größeren Abstand gebracht werden. Dieselbe Umwandlung kann stattfinden mit der dem Felde angehörigen potentiellen Energie einer isolierten Ladung. Viele Eigenschaften der Materie können hierdurch ihre Erklärung finden.

Die innere Energie braucht nicht lokalisiert zu sein in einer Kugel, die dem Radius der Ladung entspricht, sondern einfach, wo die potentielle Energie verschwindet. In diesem Falle, wenn die potentielle Energie des Feldes einer isolierten Ladung in innere Energie übergeht, würde sie praktisch in einer Kugel sich befinden, deren Radius nur ungefähr 100mal so groß ist, wie der der Ladung. Die angeführte Vermutung würde keine Schwierigkeit herbeiführen. Unter diesen Bedingungen würde der Querschnitt der „Scheibe“ zur Absorption von Strahlung bei einer bewegten Ladung sehr viel größer sein als sonst der Fall wäre.²⁾ Es würde dann keine Schwierigkeit bestehen, die Geschwindigkeit der Wärmeabsorption bei chemischen Vorgängen³⁾ zu deuten. Auf der angegebenen Grundlage sollen nun weitere Entwicklungen folgen.

§ 2. Photochemie

Wir haben gesehen, daß beim Übergang eines Elektrons aus einer stationären Lage im Atom in eine innere stationäre Lage die Abnahme

¹⁾ R. D. KLEEMAN, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 201.

²⁾ Die Absorption und Aufspeicherung der Strahlung sollte dort stattfinden, wo sie ohne Verschiebung in potentielle Energie übergehen kann.

³⁾ R. D. KLEEMAN, Z. anorg. u. allg. Chem. **192** (1930), 106.

an innerer Energie nach der Gleichung (3) als Strahlung in den Raum ausgesandt wird. Da es zu dieser Lage aus verschiedenen stationären Lagen, die alle auf einer BOHR'schen Bahn liegen, übergehen kann, so wird es beim Erreichen von einer dieser Frequenzen strahlen. Das Elektron in dieser stationären Lage besitzt demnach eine Resonanz, die mehreren Frequenzen entspricht. Wenn demnach Strahlung von einer dieser Frequenzen auf das Atom fällt, so wird das betrachtete Elektron sie in viel höherem Grade absorbieren als die Elektronen, welche diese Resonanzfrequenz nicht besitzen. Es wird fortschreitend von dieser Strahlung so lange absorbieren, bis die Änderung der inneren Energie der durch Gleichung (3) gegebenen gleich geworden ist, worauf es dann in eine äußere stationäre Lage übergeht, die diesem Energieunterschied entspricht. Man sieht also, daß beim Auffallen von Strahlung einer oder mehrerer bestimmten Frequenzen auf einen Stoff die Verschiebung gewisser Elektronen jedes Atoms eintritt oder daß die Elektronenkonfiguration jedes Atoms geändert wird. Diese Änderung findet statt neben der Änderung, welche zurückzuführen ist auf die Absorption der Temperaturstrahlung durch die Elektronen bei der Bewegung der Atome.

Nun verbindet sich ein Atom mit einem anderen nur, wenn beide in einem bestimmten Zustand sind; dieser ist nach dem vorhergehenden gegeben durch die verschiedenen Abstände der Elektronen eines jeden Atoms vom Kern. Demnach ist es klar, daß Atome durch Strahlungen gewisser Frequenz zur Bildung von Verbindungen angeregt werden, welche auf anderem Wege nicht erfolgt; es kann also auf diese Weise eine chemische Reaktion beschleunigt werden. Auch ist es klar, daß die entgegengesetzte Wirkung auftreten kann, d. h. daß eine chemische Umwandlung durch Strahlung verzögert werden kann, indem eine Elektronenkonfiguration geschaffen wird, die für den fraglichen Umsatz nicht geeignet ist.

Die Höchstwirkung der Strahlung auf die Atomkonfiguration wird offenbar nach einer bestimmten Zeit erreicht werden, d. h. es tritt eine zeitliche Verzögerung bei der Hervorrufung der chemischen Umwandlung ein. Wenn andererseits die Strahlung unterbrochen wird, werden die Atome allmählich die der Temperaturstrahlung und der Dichte des Stoffes entsprechende Elektronenkonfiguration annehmen. Es besteht also eine Periode des Abfalls der chemischen Aktivität. Während dieser Periode wird die vorher absorbierte Energie wieder in den Raum ausgestrahlt. Wir nehmen an, daß sie im weiten Umfange von derselben Frequenz ist, wie die absorbierte Strahlung.

Es ist also durchaus verständlich, daß besondere Wirkungen erhalten werden können, wenn die verschiedenen Atomarten Strahlungen verschiedener Frequenzen ausgesetzt werden. In Wirklichkeit kann dies nur stattfinden, wenn man die Atomarten getrennt hat und sie nach der Bestrahlung mit verschiedenen Frequenzen mischt.

Die auf das Elektron eines Atoms fallende Strahlung kann auch eine andere Wirkung ausüben als soeben beschrieben. Wenn ein Elektron in einer stationären Lage in einem Atom in eine andere dem Kern nähere Lage übergeht, so strahlt es mit einer Frequenz, die durch Gleichung (3) gegeben ist, wo Δu die Abnahme der inneren Energie bedeutet. Es stellt demnach ein dieser Frequenz entsprechendes Resonanzsystem dar. Durch auffallende Strahlung dieser Frequenz kann es demnach zur Strahlung angeregt werden und dementsprechend in eine Lage von geringerem inneren Energiegehalt übergehen.

Es ergibt sich nun, daß ein Elektron in einer stationären Lage in einem Atom ein Resonanzsystem darstellt, entsprechend den verschiedenen anderen stationären Lagen, die es einnehmen kann. Wenn Strahlung einer dieser Frequenzen auf das Elektron fällt, so kann es sich zu einer Lage höherer innerer Energie bewegen und während dieses Vorganges die Strahlung absorbieren; oder es kann sich nach einer Lage geringerer Energie bewegen und Strahlung derselben Frequenz aussenden. Strahlung bestimmter Frequenz, die auf ein Atom fällt, kann demnach beträchtlich dessen mittlere Elektronenkonfiguration verändern. Dieses findet statt neben der allgemeinen Ausdehnung des Atoms zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen durch die Absorption von Temperaturstrahlung infolge seiner Bewegung und des damit verbundenen Dopplereffektes. Demnach können chemische Änderungen durch Strahlung einer bestimmten Frequenz induziert werden, die durch eine Strahlung, welche alle möglichen Frequenzen enthält, nicht hervorgerufen werden können.

Die vorstehenden Überlegungen bieten eine vollständige Theorie der unter den Namen „Photochemie“ zusammengefaßten verschiedenartigen Erscheinungen; sie beruht auf den Entwicklungen des Verfassers im vorhergehenden Absatz. Sie stellt die Tatsachen in allgemeiner Weise dar und bietet überdies ein verständliches physikalisches Bild der stattfindenden Änderungen. Auch legt sie neue Gesichtspunkte für die Experimentaluntersuchung nahe.

§ 3. Die Dissoziation der Materie in Ionen bei hohen Temperaturen

In § 1 haben wir gesehen, daß ein Atom zwischen zwei Zusammenstößen sich während seiner Bewegung allmählich ausdehnt infolge der Absorption von strahlender Energie, und daß eine Zusammenziehung während des Zusammenstoßes stattfindet. Das Verhältnis der Ausdehnung wächst mit der absorbierten strahlenden Energie und daher mit der Dichte der Strahlung oder der Temperatur. Der Betrag der Ausdehnung, den ein Atom gerade vor dem Zusammenstoß zeigt, wächst demnach mit der Temperatur und der mittleren freien Weglänge des Atoms.

Ein Atom kann sich aber nicht unbegrenzt ausdehnen, wenn die Bedingungen günstig sind, sonst müßten unendlich große Atome auftreten. Demnach kann ein Elektron in einem Atom sich nicht in stationärer Lage befinden außerhalb eines bestimmt begrenzten Abstandes vom Kern. Wenn ein Elektron diesen Abstand überschreitet, so befindet es sich im freien Zustande.

Eine unmittelbare Folge dieser Erwägungen ist, daß augenscheinlich schließlich bei Steigerung der Temperatur ein Zustand erreicht wird, bei dem ein oder mehrere Elektronen bei einer großen Anzahl von Atomen abgetrennt werden und sich dann frei bewegen können; mit anderen Worten, daß die Substanz ionisiert wird. Diese Ionisation tritt nicht plötzlich auf, sondern allmählich wegen der Geschwindigkeitsunterschiede der Atome, die durch verschiedene Geschwindigkeit der Absorption der Strahlung entstehen, und demnach wegen der Ausdehnung des Atoms. Es können also alle Stoffe im gewissen Umfang durch geeignete Erhitzung ionisiert werden. Dies entspricht unseren Erfahrungen, wonach Materie jeder Art in Ionen zerlegt wird, wenn man die Temperatur hinreichend steigert. Es ist auch klar, daß auf diese Weise bei hinreichend hoher Temperatur die Atome vollständig in Elektronen und Protonen zerlegt werden können. Es besteht hinreichend Grund zu der Annahme, daß ein solcher Zustand in einigen Sternen vorhanden ist.

Wir haben gesehen, daß der Grad der Ausdehnung eines Atoms oder einer Molekel vor der Kollision auch von der freien Weglänge abhängig ist; wenn diese demnach hinreichend groß ist, so kann eine Molekel auf ihrem freien Wege ionisiert werden. Das Gas erscheint demnach spontan ionisiert. Daraus folgt, daß bei Abnahme der Konzentration eines Gases die Menge der ionisierten Molekeln in jedem gegebenen Augenblick zunimmt, und daß sie bei sehr geringen Konzentrationen sehr groß sein kann. Eine derartig geringe Konzentration

kann wahrscheinlich künstlich in einem Laboratorium nicht erreicht werden.

Die oberen Regionen der Atmosphäre würden dementsprechend in beträchtlichem Umfange spontan ionisiert werden, unabhängig von der ionisierenden Wirkung des ultravioletten Lichtes und anderer ähnlicher Ursachen. Es ist demnach wahrscheinlich, daß die Heavysideschicht von ionisiertem Gas in den oberen Regionen der Atmosphäre, deren Existenz aus dem Verhalten der elektromagnetischen Radiowellen gefolgert wird, zum Teil auf dem angegebenen Wege zustande kommt. Diese Schicht ist wahrscheinlich stark beteiligt an der Beugung der Wellen rund um die Erde. Wenn die Ionisation auf die Lichtwirkung von der Sonne zurückzuführen wäre, so dürfte sie während der Nacht nicht auftreten. Wenn auch kein Zweifel daran ist, daß die oberen Schichten der Luft durch Licht beeinflußt werden, so ist doch sehr wahrscheinlich, daß auch andere Ursachen an der Erzeugung der Ionisation teilnehmen.

§ 4. Temperatur und Frequenz der Strahlung

Wenn eine Molekel oder ein Atom in einem Gas mit einer andern Molekel zusammentrifft, so nehmen infolge der Störung die Elektronen stationäre Lagen in größerer Nähe des Kernes ein und strahlen die Abnahme der inneren Energie entsprechend der Gleichung (3) aus. Da der Vorrat eines Elektrons an innerer Energie mit seinem Abstand vom Kern wächst, so muß in ähnlicher Weise die größtmögliche Frequenz der Strahlung, die es beim Übergang in eine kernnähere Lage aussenden kann, anwachsen. Je größer die Ausdehnung einer Molekel vor dem Zusammenstoß, um so höher die Frequenz der ausgesandten Strahlung unter irgendwelchen Bedingungen. Es ergibt sich demnach, daß bei steigender Temperatur die der maximalen Energie entsprechende Frequenz im allgemeinen zunehmen wird. Dieses stimmt mit den Tatsachen überein, einerlei ob der Körper als schwarzer Körper strahlt oder nicht.

Aus dem Vorhergehenden sieht man auch leicht, daß die Frequenz des Energiemaximums der ausgesandten Strahlung eines Gases mit der mittleren freien Weglänge oder mit der Abnahme der Dichte wachsen wird, wenn es nicht unter Gleichgewichtsbedingungen strahlt. Demnach kann eine gegebene Menge Gas eine merkliche Menge sichtbarer Strahlung abgeben, wenn es hinreichend verdünnt ist. Sein Volumen wird dann aber wahrscheinlich so groß sein, daß es praktisch nicht zu handhaben wäre. Im interstellaren Raum aber kann ein

Gas in hinreichend verdünntem Zustand und in so großer Masse auftreten, daß es merkliche Mengen von sichtbarem Licht bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur liefern kann. Diese Erwägungen können das Leuchten der Kometen und anderer Himmelskörper erklären, die aus verschiedenen Gründen aus Gasen hoher Verdünnung bestehen.

§ 5. Die Übertragung innerer Energie von einer Molekel auf eine andere

Wir betrachten ein Elektron, welches einen Vorrat innerer Energie erworben hat, entweder aus der umgebenden Strahlung infolge seiner Bewegung und durch Umwandlung eines Teiles seiner potentiellen Energie in innere Energie infolge seiner Lage zu einer anderen Ladung oder aus beiden Ursachen. Wir nehmen an, daß dies Elektron in die Nähe eines anderen kommt und daß die innere Energie umgewandelt wird in potentielle Energie der Abstoßung zwischen den Elektronen. Diese Energie kann nun in kinetische Energie der Elektronenbewegung verwandelt werden. Sie kann auch zum Teil wieder in innere Energie übergehen, jetzt aber verlegt in das andere Elektron. Wir würden so einen scheinbaren Übergang innerer Energie von einem zum andern Elektron haben. Dieser Übergang kann natürlich in Quanten stattfinden. Auf diese Weise kann ein Elektron innere Energie auf eine Molekel übertragen. Eine derartige Überführung würde die Ausdehnung der aufnehmenden Molekel in Teilen hervorrufen, welche sie zur Teilnahme an chemischen Reaktionen befähigen.

In ähnlicher Weise können einige Elektronen einer Molekel innere Energie auf die Elektronen einer anderen Molekel übertragen. Die erste Molekel möge in einem aktivierten Zustand sein oder in einem solchen, in dem einige der Elektronen abnorm weit vom Kern entfernt sind, entweder infolge aktivierender Strahlungen oder aus anderen Ursachen. Der Verlust der inneren Energie bringt die Elektronen näher an den Kern heran, während in der aufnehmenden Molekel das umgekehrte stattfindet. Die Übertragung der Aktivierung ist eine bekannte experimentell festgestellte Tatsache, durch die chemische Reaktionen beschleunigt oder andere Reaktionen, die sonst nicht stattfinden, induziert werden können.

Das die übertragene Energie in Beträgen von $h\nu$ auftritt, ist von KLEIN und ROSSELAND¹⁾ gezeigt worden. Sie haben festgestellt, daß die Energie $h\nu$ von einem Lichtwellenzug auf ein Leitelektron in Materie übertragen werden kann, indem sie zuerst durch ein Atom

¹⁾ E. KLEIN u. E. ROSSELAND, Z. Physik 4 (1921), 46.

absorbiert wird, welches sie dann ohne Strahlung auf ein freies oder Leitelektron überträgt. Die Erscheinung ist experimentell geprüft worden von FRANK und CARIO.¹⁾

§ 6. Strahlung und Ionisationspotentiale

Nach der BOHR'schen Atomtheorie in ihrer einfachsten Form wird beim Übergang eines Elektrons von einer Bahn mit dem Radius r_1 zu einer andern vom Radius r_2 ($r_1 > r_2$) die Energie $E e/2r_2 - E e/2r_1$ mit einer Frequenz ν in den Raum gestrahlt, wo $h \nu$ gleich der Energie ist und E und e die Ladungen des Kerns und des Elektrons sind. Im Lichte der Anschauungen des Verfassers bedeutet dies, daß das Elektron in der stationären Lage bei einer Entfernung r_1 vom Kern die innere Energie $u - E e/2r_1$ und in der Entfernung r_2 die innere Energie $u - E e/2r_2$ besitzt. Beim Übergang von der ersten in die zweite Lage wird der Unterschied an innerer Energie in den Raum gestrahlt entsprechend der Gleichung (3). Es ist zu bemerken, daß u_0 eine positive Größe ist, so daß $u > E e/2r_1$ und $u > E e/2r_2$, da die innere Energie nur positiv sein kann.

Das Strahlungspotential ist in der Sprache von BOHR's Theorie das kleinste Potential durch das ein äußeres Elektron fallen muß, damit es bei Zusammenstoß mit einem Elektron auf einer BOHR'schen Bahn vom Radius r_2 dies letzte Elektron auf eine weitere Bahn vom Radius r_1 schaffen kann. Die hierzu erforderliche Energie ist, wie wir gesehen haben: $E e/2r_2 - E e/2r_1$. Wenn das Elektron in seine erste Bahn zurückkehrt, so wird diese Energiemenge in den Raum gestrahlt, entsprechend den in Gleichung (3) angegebenen Quantenbedingungen, wobei die einzige Linie im Spektrum des Stoffes auftritt.

Nach den Anschauungen des Verfassers wird das Elektron im Atom durch das auftreffende Elektron von der stationären Lage in der Entfernung r_2 vom Kern zu einer stationären Lage im Abstand r_1 übergeführt. Die an dem verschobenen Elektron zu leistende Arbeit zur Überwindung der Kernanziehung, ist gegeben durch $\int_{r_2}^{r_1} F \cdot dr$, wo F definiert ist durch Gleichung (1), wenn man e_1 und e_2 durch E und e ersetzt. Diese Arbeit erscheint als Zunahme der inneren Energie des Elektrons. Setzt man sie mit dem BOHR'schen Ausdruck gleich, so erhält man

$$\int_{r_2}^{r_1} F dr = E e/2r_2 - E e/2r_1 \quad (4)$$

¹⁾ E. FRANK u. E. CARIO, Z. Physik 10 (1922), 185.

Aus dieser Gleichung ergibt sich, daß die mittlere Kraft, welche auf das Elektron wirkt, wenn es nach außen von der Kernentfernung r_2 zu r_1 übergeht $E e/2r^2$ beträgt oder die Hälfte der unter normalen Bedingungen wirksamen Größe. Kehrt das Elektron in seine ursprüngliche Lage zurück, so wird die erworbene innere Energie nach Gleichung (3) ausgestrahlt.¹⁾

Wenn das auftreffende Elektron das Atom ionisiert, so wird das Elektron mit einem Abstand r_2 vom Kern aus dem Atom herausgeschleudert in einen Abstand, der als unendlich angenommen werden kann. Die erforderliche Energie ist $E e/2r_2$, da $r_1 = \infty$ in Gleichung (4). Das Potential, durch welches das auftreffende Elektron fallen mußte, um diese Energie zu erreichen, ist das Ionisierungspotential.

Bei dem umgekehrten Vorgang oder bei der Vereinigung eines Elektrons mit einem ionisierten Atom bewegt sich das Elektron in einer Spirale um das Atom unter Absorption von strahlender Energie, die seine Geschwindigkeit so vermindert, daß es schließlich eine stationäre Lage auf der BOHR'schen Bahn vom Radius r_2 einnimmt. Während des Vorganges hat es einen Vorrat von innerer Energie u_0 aufgesammelt, von dem $E e/2r_2$ als Strahlung ausgesandt wird, entsprechend der Quantenbedingung (3), so daß schließlich das Elektron die innere Energie $u - E e/2r_2$ in seiner stationären Lage besitzt.

Aus den vorhergehenden Erwägungen folgt, daß bei Ersetzung des dynamischen Bohratoms durch die statische Form nach den Angaben in § 1 ein viel besseres physikalisches Bild erhalten wird von der physikalischen Natur des Strahlungs- und Ionisationspotentials. In der Tat ist es ziemlich schwierig, sich vorzustellen, was in dem ursprünglichen Bohratom unter diesen und anderen Bedingungen vor sich geht.

¹⁾ Die durch die Beziehung des Kerns geleistete Arbeit ist demnach in diesem Falle Null, und aus dem Grunde, daß F von der inneren Energie abhängig ist.

Schenectady, N. Y., U. S. A.

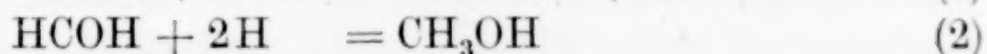
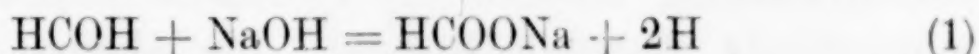
Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1930.

Zur Kinetik der heterogenen Formiatbildung

Von GUSTAW BIRSTEIN und NIKOLAUS LOBANOW

Mit 6 Figuren im Text

In einer früheren Arbeit haben wir den trimolekularen Verlauf der Reaktion zwischen Formaldehyd und Natronlauge in wäßriger Lösung festgestellt und die betreffenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt.¹⁾ Anschließend an unsere Versuchsergebnisse haben wir Betrachtungen entwickelt, nach denen der Bruttoverlauf dieser Reaktion sich in zwei aufeinanderfolgenden Teilprozessen abspielt:



Es war vorauszusehen, daß in Gegenwart von Stoffen, welche imstande sind, mit dem Wasserstoff rascher als Formaldehyd zu reagieren, der Teilprozeß (2) nicht stattfinden wird, und die Formiatbildung ohne gleichzeitige Entstehung von Methylalkohol vor sich gehen wird.

In der Tat liegen ältere Beobachtungen vor²⁾, nach denen in Gegenwart von Cu_2O die Reaktion zwischen Formaldehyd und Natronlauge von einer Wasserstoffentwicklung begleitet wird. Wir haben uns deshalb entschlossen, kinetische Studien des erwähnten Systems in Gegenwart von einigen Kupferoxydationsstufen vorzunehmen.

Wir verfolgten dabei einen doppelten Zweck. Einerseits hofften wir, durch diese Studien die früher von uns gegebene Aufklärung des Prozesses der Formiatbildung zu ergänzen und zu vervollständigen. Andererseits aber eröffnete sich die Aussicht, auf diesem Wege einen studierbaren interessanten Einzelfall aus dem Gebiete der heterogenen Reaktionen kinetisch zu fassen.

Es war allerdings leicht vorauszusehen, daß diese Studien sich in ziemlich komplizierter Weise gestalten werden. Wegen unserer sehr spärlichen und nicht sehr befriedigenden Kenntnisse über die wahre Ausdehnung der wirksamen Oberfläche, wie auch über den Zustand der Moleküle an der Grenzphase, ist es immer schwierig, die kine-

¹⁾ G. BIRSTEIN u. N. LOBANOW, Z. anorg. u. allg. Chem. 160 (1927), 377.

²⁾ O. LOEW, Ber. 20 (1887), 144.

tischen Messungen heterogener Gebilde mit Sicherheit zu interpretieren. Ferner bringt das Heranziehen von festen Kupferoxyden neue Umwandlungsmöglichkeiten des Systems mit sich, wodurch der chemische Verlauf der Reaktion weniger bestimmt bleibt.¹⁾

In der Tat können z. B. in Gegenwart von CuO die beim ersten Teilvorgang sich bildenden Wasserstoffatome auf drei Wegen sich betätigen. Dieselben können durch Rekombination an der festen Oberfläche zu freiwerdenden Wasserstoffmolekülen sich vereinigen, sie können aber auch das vorhandene Kupferoxyd oder Formaldehyd zu metallischem Kupfer bzw. Methylalkohol reduzieren. Die tatsächliche Verteilung des disponiblen Wasserstoffs unter diesen drei Reaktionsmöglichkeiten wird unter dem Einfluß der maßgebenden thermodynamischen und kinetischen Faktoren erfolgen. Die Vorversuche haben dieses allgemeine Bild bestätigt. Als wir reines, von Merck bezogenes, Cu₂O benutzt haben, konnten wir überhaupt keine Wasserstoffentwicklung beobachten. Technische Cu₂O-Präparate ergaben schwankende Wasserstoffmengen. Die älteren Angaben beruhen scheinbar auf einem Mißverständnis, und wir glauben wohl annehmen zu dürfen, daß bei den betreffenden Versuchen technische kupferoxydhaltige Cu₂O-Präparate benutzt worden sind.

Weitere mit reinem CuO vorgenommenen Vorversuche ergaben, daß nach 20 bis 70 Minuten vom Zeitpunkt, in dem die Reaktionsbestandteile zusammengebracht worden sind, abhängig von der Konzentration und der Temperatur des Systems, eine schwache Wasserstoffentwicklung beginnt, um darauf einen raschen Verlauf zu nehmen. Die Reaktion ist dann innerhalb 10 bis 20 Minuten beinahe bis zu Ende gegangen.

Wir hatten vor uns den Fall eines ausgesprochenen raschen autokatalytischen Reaktionsverlaufes, für dessen kinetische Verfolgung die früher von uns benutzte maßanalytische Methode der Alkalititration nicht mehr geeignet war. In der Messung des bei der Reaktion sich entwickelnden Wasserstoffes haben wir die geeignete Methode gefunden.

Bevor wir an die Wiedergabe unserer Versuchsergebnisse herantreten, wollen wir den dazu benutzten Apparat, welcher in Fig. 1 schematisch dargestellt ist, näher erklären.

Das Reaktionsgefäß *A*, in Form eines Zylinders, ist mit dem Gummipfropfen *F* mit Quecksilberdichtung (Hg) verschlossen, durch

¹⁾ G. BIRSTEIN u. N. LOBANOW, l. c. 379.

den der Rührer mit Quecksilberverschluß *D*, die Kapillare *K*, welche den entstehenden Wasserstoff der Gasbürette *B* zuführt, und das Röhrchen *E*, durch welches die Reagenzien zugeführt werden können, hindurchgehen. Die Gasbürette *B* ist vom Glasmantel *M*, durch welchen Wasser von konstanter Temperatur (Thermometer *T*) fließt, umgeben.

Im Momente des Ablesens wird im Innern des Apparats der atmosphärische Druck mit Hilfe der Niveauflasche *N* eingestellt und zur Vermeidung der durch kapillare Kräfte verursachten Fehler im Niveauröhr *C*, das den gleichen Durchmesser wie die Gasbürette besitzt, kontrolliert. Sämtliche Verbindungen wurden mit Quecksilber (Hg) gedichtet.

**Über die Wasserstoffmengen,
die bei der Reaktion in Gegenwart
von CuO auftreten**

Die Geschwindigkeit, mit welcher der bei der Reaktion freiwerdende Wasserstoff sich entwickelt, wurde von uns als Grundlage unserer kinetischen Berechnungen benutzt. Da aber nicht der gesamte Wasserstoff, der sich bei der Reaktion bildet, in freiem Zustande auftritt, sondern ein Teil desselben auf andere Weise sich betätigt, mußte die Verteilung des disponiblen Wasserstoffes auf die einzelnen Reaktionsmöglichkeiten experimentell festgestellt werden.

Der allgemeine Reaktionsverlauf hat einen ausgesprochenen autokatalytischen Verlauf. In der ersten Phase, welche je nach der Konzentration der Bestandteile und der Temperatur des Systems von 20 bis 70 Minuten dauert, ist der Reaktionsverlauf sehr träge, ohne jede Gasentwicklung. Das Kupferoxyd hat dabei keinen unmittelbaren Einfluß auf die Geschwindigkeit des Prozesses, welche in dieser Phase von derselben Größenordnung wie bei dem früher von uns

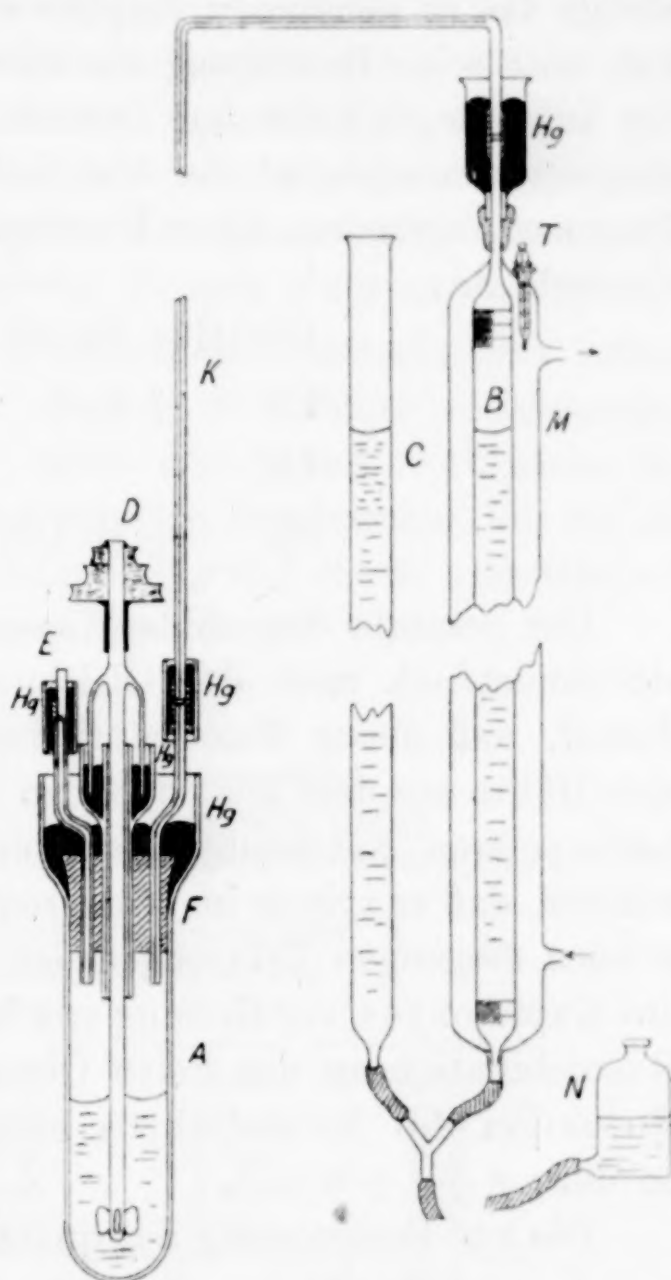
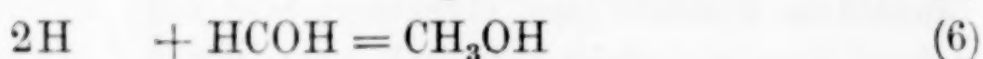
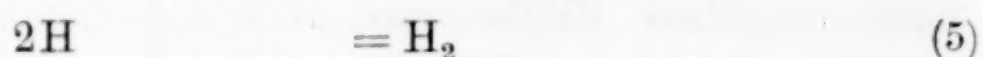
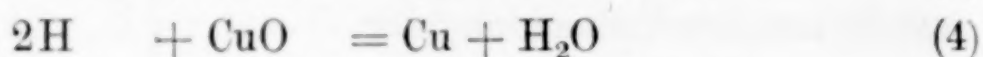
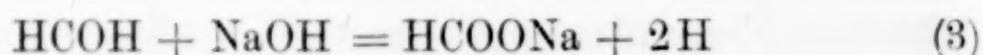


Fig. 1

studierten homogenen System bleibt.¹⁾ Die sich dabei bildenden minimalen Wasserstoffmengen scheinen vom Kupferoxyd adsorbiert zu werden, welches gleichzeitig zu einer niederen Oxydationsstufe bzw. zum metallischen Kupfer reduziert wird. Erst nachdem die Menge des so gebildeten Kupfers eine gewisse Grenze überschritten hat, tritt seine Betätigung als sehr energischer Katalysator ein. In der Tatsache, daß mit dem Fortschreiten der Reaktion die Menge des Kupfers zunimmt, ist der kinetisch-autokatalytische Charakter des Prozesses begründet. Diese Überlegungen führen zu folgendem Reaktionsschema:



Der gesamte disponible Wasserstoff (d) läßt sich ohne weiteres stöchiometrisch nach der Gleichung (3) berechnen. Mit Rücksicht darauf, daß dieser Wasserstoff doppelten Ursprungs ist, indem die eine Hälfte aus dem homöopolaren Formaldehyd, die andere aus dem heteropolaren Natriumhydroxyd entsteht, ist es naheliegend anzunehmen, daß er primär im atomaren Zustand entsteht. Durch r , f und a seien diejenigen Teilmengen des Wasserstoffes, die zur Reduktion des Kupferoxyds, zur Bildung von freien Wasserstoffmolekülen (durch Rekombination an der freien Oberfläche des Katalysators) und zur Reduktion des Formaldehyds benutzt werden können, bezeichnet, so daß: $r + f + a = d$.

Die zur Bestimmung der quantitativen Beziehungen zwischen r , f und a durchgeführten Versuche sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt und haben folgendes ergeben:

a) Bei äquivalenten Mengen von HCOH und NaOH ebenso in denjenigen Fällen, in denen NaOH im Überschuß benutzt worden war, entwickelte sich im freien Zustande die Hälfte des gesamten disponiblen Wasserstoffes, so daß: $a = 0$ und $r = f = d/2$.

Dieser merkwürdige Befund besagt in erster Linie, daß wir primär mit zwei quantitativ gleich großen Wasserstoffatomgruppen zu tun haben, die verschiedene Aktivitäten aufweisen. Während die eine Gruppe imstande ist, Kupferoxyd zu reduzieren, ist die andere Gruppe zur Bildung von Wasserstoffmolekülen befähigt.

¹⁾ G. BIRSTEIN u. N. LOBANOW, l. c. 380.

b) In den meisten Fällen, wo Überschüsse von HCOH benutzt worden sind, ist a ebenfalls sehr gering, so daß auch hier mit zulässiger Annäherung $r = f = d/2$ gesetzt werden kann. Nennenswerte Abweichungen treten erst dann auf, wo die Konzentration des Formaldehyds 30 bis 100mal größer als die Konzentration des NaOH ist. Die dabei zur Reduktion des Formaldehyds verbrauchten Wasserstoffmengen sind den Konzentrationen des Formaldehyds beinahe proportional. Das ergibt sich aus Fig. 2, wo als Abszissen die Formaldehydkonzentrationen, als Ordinaten die gemessenen Wasserstoffmengen in Prozenten der disponiblen Mengen eingetragen sind.

Es folgt daraus, daß der Überschuß des Formaldehyds keinen unmittelbaren Einfluß auf die an der Grenzfläche entstehenden Wasserstoffmengen ausübt. Die dabei stattfindende Abnahme der freien Wasserstoffmenge ist eine sekundäre Erscheinung, die auf die Reaktion (6), (S. 176), zurückzuführen ist, und deren quantitativer Betrag durch das Massenwirkungsgesetz geregelt wird.

Tabelle 1

Mengen des entwickelten Wasserstoffs
bei äquivalenter Menge von HCOH und NaOH

Versuchs- nummer	Konzen- tration der Bestandteile	d Disponibler Wasserstoff in mg	f Entwickelter Wasserstoff in mg	$\frac{f}{d} \cdot 100$
244	0,0861 n	17,358	8,560	49,3
175	0,0574 n	11,572	5,716	49,4
169	0,0459 n	9,272	4,700	50,6
178	0,0344 n	6,954	3,460	49,8
174	0,0230 n	4,636	2,319	50,0
				49,8

Tabelle 2

Mengen des entwickelten Wasserstoffs bei Überschuß von NaOH

Versuchs- nummer	Konzentration HCOH	Konzentration NaOH	d Disponibler Wasserstoff in mg	f Entwickelter Wasserstoff in mg	$\frac{f}{d} \cdot 100$
201	0,0573 n	1,73 n	11,552	5,789	50,1
200	0,0573 n	1,15 n	11,552	5,723	49,4
210	0,0573 n	0,58 n	11,552	5,835	50,4
202	0,0286 n	0,87 n	5,776	2,947	51,0
203	0,0286 n	0,58 n	5,776	2,977	51,5
204	0,0286 n	0,29 n	5,776	2,925	50,6
					50,4

Tabelle 3
Mengen des entwickelten Wasserstoffs bei Überschuß von HCOH

Versuchs- nummer	Konzentration NaOH	Konzentration HCOH	<i>d</i> Disponibler Wasserstoff in mg	<i>f</i> Entwickelter Wasserstoff in mg	$\frac{f}{d} \cdot 100$
190	0,0866 n	0,57 n	17,450	8,362	47,9
199	0,0577 n	5,73 n	11,633	3,785	32,5
187	0,0577 n	2,30 n	11,633	5,026	43,2
198	0,0577 n	1,15 n	11,633	5,310	45,6
189	0,0577 n	0,57 n	11,633	5,564	47,8
191	0,0288 n	1,15 n	5,817	2,617	45,0
192	0,0288 n	0,86 n	5,817	2,617	45,0
193	0,0288 n	0,57 n	5,817	2,752	47,3
197	0,0288 n	0,28 n	5,817	2,833	48,7

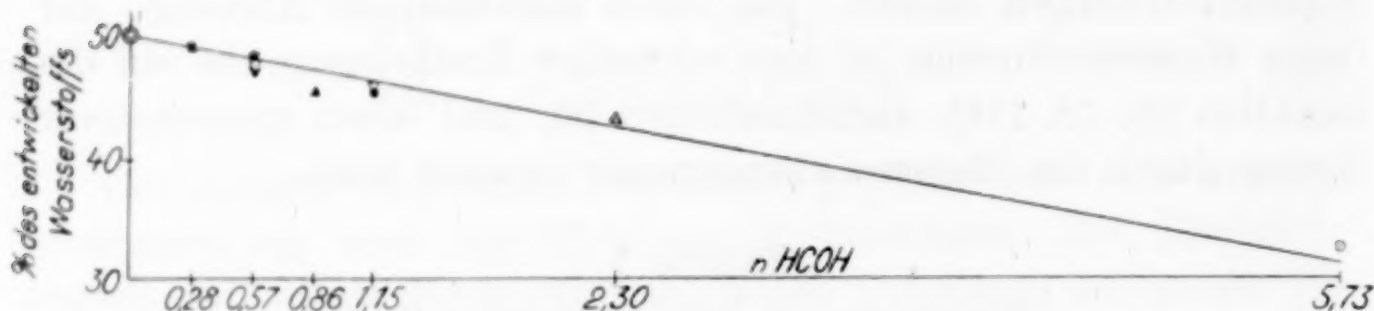


Fig. 2

Gemessene Wasserstoffmengen bei verschiedenen Formaldehydkonzentrationen

Zur Theorie der benutzten Differentialgleichungen

Unsere theoretischen Vorstellungen über die Kinetik heterogener Prozesse mit festflüssigen Grenzflächen haben sich hauptsächlich auf Grund experimenteller Tatsachen entwickelt, welche sich auf Systeme beziehen, bei denen die Ausgangsstoffe ursprünglich in verschiedenen Phasen sich befinden. Man ging dabei von der Annahme aus, daß die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche groß sei im Vergleich zu den Geschwindigkeiten derjenigen Prozesse, welche den Transport der Reaktionsbestandteile zur kontinuierlichen Reaktionsschicht bzw. der Reaktionsprodukte aus der Reaktionsschicht besorgen. Auf diese Weise ist es gelungen eine Reihe von Fällen an der Hand der NERNST'schen Diffusionstheorie durch befriedigende Zeitgesetze zu bewältigen.¹⁾ Es entstehen allerdings bedenkliche Schwierigkeiten bei der Deutung von Temperaturkoeffizienten solcher Reaktionen, die in den meisten Fällen, nicht wie der Diffusionskoeffizient mit der Quadratwurzel der absoluten Temperatur wachsen, sondern die für chemische Reaktionen charakteristischen großen Werte besitzen. Schon aus Gründen allgemeiner Natur war es vorauszusehen,

¹⁾ Vgl. A. EUCKEN, Lehrbuch d. chem. Physik (1930), 621.

daß der von uns studierte Fall sich für Interpretationen im Lichte der NERNST'schen Theorie nicht eignet. Da die beiden Reaktionsbestandteile im gelösten Zustande sich befinden, fehlen diejenigen Voraussetzungen, welche die Heranziehung des vereinfachten ersten FICK'schen Gesetzes gestatten.

Wir waren deshalb bei der Deutung unserer Versuchsergebnisse auf Überlegungen angewiesen, welche sich an die in den letzten Jahrzehnten gewonnenen Vorstellungen über die Rolle der Adsorption als Zwischenvorgang in katalytischen Prozessen anknüpfen lassen.

Es sind drei Hauptmomente zu verzeichnen, denen man in erster Linie die erfolgreichen Erkenntnisse verdankt, die auf dem Gebiete der Kinetik homogener und heterogener Gasreaktionen gewonnen worden sind. Die Durchbildung molekularstatistischer Betrachtungen verbunden mit einer Verfeinerung der energetischen Überlegungen, haben die Möglichkeit gegeben, bei homogenen Gasreaktionen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in ihre Bestandteile zu zerlegen und dadurch aus der beobachteten Zahl der reagierenden Moleküle und der Gesamtzahl der Stöße die Aktivierungsenergie zu berechnen, die andererseits auf einem zweiten unabhängigen Wege aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktion berechnet werden kann.¹⁾ Bei heterogenen Gasreaktionen gestaltet sich allerdings dieses Problem bedeutend verwickelter, aber immerhin ist mit einer befriedigenden partiellen Lösung zu rechnen. Studien über die Beschaffenheit der reagierenden Oberflächen durch Messung der Adsorptionen der reagierenden Substanzen bzw. Reaktionsprodukte und der dabei entwickelten Wärmemengen zur Aufklärung der Frage, warum bestimmte Kontaksubstanzen bestimmte Reaktionen beschleunigen, haben unsere Kenntnisse über das Wesen der Oberflächenaktivierung vertieft.²⁾ Schließlich versprechen die Betrachtungen über die Orientierung der an der Oberfläche adsorbierten Moleküle und Vorstellungen über die dabei zustande kommenden Verschiebungen der intramolekularen Verbindungsfestigkeiten, Aufklärung über das Wesen der aktivierten Moleküle mit sich zu bringen.³⁾

Es muß von vornherein betont werden, daß eine, wenn auch nur partielle Übertragung der auf dem Gebiete der Gasreaktionen gewon-

¹⁾ Vgl. C. N. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförm. Systeme 40 (1928), S. 173.

²⁾ HUGH S. TAYLOR, Princeton, Z. Elektrochem. 35 (1929), 542.

³⁾ E. PALMER u. E. CONSTABLE, Pr. Roy. Soc. A 107 (1925), 253; H. R. KRUYT, Z. Elektrochem. 35 (1929), 539.

nenen Einsichten auf heterogene festflüssige Systeme ohne weiteres kaum zulässig ist. Am meisten störend wirkt dabei der Mangel an quantitativen Beziehungen molekularstatistischer Natur über den Zustand gelöster Stoffe.

Dagegen können aber einzelne dort gewonnene Gesichtspunkte bei der Interpretation kinetischer Messungen festflüssiger heterogener Reaktion sehr wertvolle Dienste erweisen. Wir haben uns bemüht, im Lichte dieser Betrachtungen die erhaltenen Versuchsergebnisse zu verwerten.

Das von uns erzielte sehr ausgedehnte Versuchsmaterial, mit CuO als Ausgangskatalysator, läßt sich in drei Gruppen einteilen: Messungen mit äquivalenten Konzentrationen von NaOH und HCOH, und solche mit bedeutendem Überschuß von NaOH oder HCOH.

Im Falle äquivalenter Konzentrationen wurde die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k x (a - x)^{2/3} (a - x)^{1/3} = k x (a - x)^{1/3} \quad (7)$$

benutzt. In dieser Gleichung bedeuten

a = die Anfangskonzentration der Bestandteile,

x = die zur Zeit „ t “ umgesetzte Menge der Bestandteile (in derselben Einheit wie a gemessen).

k = die RG-Konstante.

Für die Fälle, wo einer der Bestandteile im Überschuß vorhanden war, wurde die Differentialgleichung herangezogen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A x (a - x) = k x (a - x). \quad (8)$$

Hier besitzen k , x und a dieselbe Bedeutung, wie in Gleichung (7). Der Proportionalitätsfaktor A soll den Einfluß der konstant bleibenden, von der Zeit unabhängigen, Konzentration des im Überschuß vorhandenen Bestandteiles zum Ausdruck bringen. Setzt man $x/a = x'$, indem man die in Reaktion getretenen Mengen in Bruchteilen der Anfangskonzentration ausdrückt, kommt man zu folgenden Gleichungen:

$$\frac{dx'}{dt} = k a^{1/3} x' (1 - x')^{1/3} \quad (9)$$

$$\frac{dx'}{dt} = k a x' (1 - x'). \quad (10)$$

Das Auftreten von x' vor den Klammern soll den katalysierenden Einfluß des als Reaktionsprodukt entstehenden Kupfers, dessen Mengen

bzw. Oberflächenwirkung als der Konzentrationsabnahme der Reaktionsbestandteile proportional angenommen werden kann, zum Ausdruck bringen. Dadurch wird der autokatalytische Charakter des Prozesses gekennzeichnet.

Der Exponent $4/3$ beim Ausdruck $(1 - x')$ in der Gleichung (9) besagt, daß an der Phasengrenze im Verhältnis zur Lösung Konzentrationsverschiebungen entstehen, die auf Adsorptionsvorgänge zurückzuführen sind. Das entspricht der Annahme, daß die Zahl der reagierenden Moleküle, die sich an der Oberfläche des Kupfers befinden, in jedem Augenblick der Potenz $2/3$ der betreffenden Konzentration in der Lösung proportional sind. Diese adsorbierten Moleküle bilden den Sitz der Reaktion, und ihre Zahl ist als aktive Masse im Sinne des Massenwirkungsgesetzes aufzufassen. Die flüssige Phase liegt außerhalb der Reaktionsschicht und wirkt lediglich als Reservoir, das die Konzentration der reagierenden Moleküle in der Oberflächenschicht reguliert. Mit anderen Worten resultiert die Gleichung (9) aus einer Kombination der Adsorptionsisotherme mit der betreffenden bimolekularen kinetischen Differentialgleichung. Komplizierter gestalten sich die Beziehungen für diejenigen Fälle, wo ein Bestandteil im großen Überschuß benutzt wird, da dabei der an der Grenzphase sich abspielende Adsorptionsmechanismus in verwickelter Form hervortritt, und die additive Anwendung der Adsorptionsisotherme für beide Bestandteile, wie das bei den schwachen äquivalenten Konzentrationen möglich war, kaum zulässig ist. Für den im Überschuß vorhandenen Bestandteil dürfen wir annehmen, daß die Zahl der adsorbierten Moleküle während des Reaktionsverlaufes konstant bleibt, und daß er sich kinetisch mit nullter Ordnung am Gesamtprozeß beteiligen wird. Durch die Einführung des Proportionalitätsfaktors A in der Gleichung (8) haben wir dies zum Ausdruck gebracht. Für den zweiten Bestandteil haben wir im Sinne der Adsorptionsisotherme eine gebrochene Potenz erwartet. Es stellte sich aber heraus, daß die erhaltenen Messungen der Potenz „1“ bedeutend besser sich zuordnen lassen. Wir sind geneigt anzunehmen, daß auch in diesem Falle für das Zustandekommen die Reaktion nicht ausreichend ist, daß ein adsorbierter Bestandteil mit dem zweiten nicht adsorbierten durch Stoß in Berührung kommt. Damit die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden soll, müssen vielmehr beide Reaktionsbestandteile an der Oberfläche des Katalysators in unmittelbarer Nähe adsorbiert werden. Im Zusammenhange damit soll das Auftreten der Potenz „1“ nicht bedeuten, daß der zweite Bestandteil nicht adsorbiert wird,

sondern daß in den benutzten Versuchsbedingungen der Adsorptions-exponent gleich eins ist, und die Zahl der adsorbierten Moleküle proportional ihrer Konzentration in der Lösung ist. Bei Gasgemischen tritt diese Beziehung häufig auf¹⁾; auch bei gelösten Stoffen sind solche Fälle bekannt.²⁾

Die Integration der beiden oben angeführten Differentialgleichungen liefert folgende Ausdrücke:

$$\frac{dx'}{dt} = k a^{1/3} x' (1 - x')^{1/3} \quad (11)$$

$$k = \frac{1}{ta^{1/3}} \left[3 \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-x'}} - 1,2053 \right) + \frac{1}{2} \ln \frac{(1 - \sqrt[3]{1-x'})^3}{0,0115 x'} + \sqrt{3} \left(\operatorname{arctg} \frac{2 + \sqrt[3]{1-x'}}{\sqrt{3} \sqrt[3]{1-x'}} - \operatorname{arctg} 1,969 \right) \right]$$

$$\frac{dx'}{dt} = k a x' (1 - x')$$

$$k = \frac{1}{at} \ln \frac{x'}{1-x'} \quad (12)$$

Bei graphischer Darstellung autokatalytischer Prozesse vorliegender Art gelangt man zu Kurven, die durch das Auftreten eines Wendepunktes charakterisiert sind, welcher das Maximum der Steilheit bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit angibt. Die Ordinate des Wendepunktes x'_m läßt sich analytisch durch Nullsetzung des zweiten Differentialkoeffizienten der Reaktionsgleichung berechnen. Auf diese Weise kommt man zu dem für unseren Fall gültigen Ausdruck

$$x'_m = \frac{p}{p+q},$$

wo p und q die Exponenten der Konzentrationen des katalytisch wirksamen Reaktionsproduktes und des Reaktionssubstrates bedeuten. Daraus folgt für die Gleichung (9) $x'_m = \frac{3}{7}$ und für die Gleichung (10) $x'_m = \frac{1}{2}$.

Der so ermittelte Wendepunkt wurde als Zeitnullpunkt unseres Koordinatensystems benutzt. Die Zeit, zu welcher sich $\frac{3}{7}$ bzw. $\frac{1}{2}$ der total beobachteten Wasserstoffmenge entwickelt, wurde gleich Null

¹⁾ Vgl. C. N. HINSHELWOOD, l. c. 138.

²⁾ Vgl. HERBERT FREUNDLICH, Kapillarchemie 1 (1930), 328.

³⁾ Durch Gleichsetzung $1 - x = z^3$ und darauffolgende Einführung einer neuen Variable $u = 1/z$ gelangt man zu einem Ausdruck, der unter Zuhilfenahme der Methode der partiellen Integration sich leicht integrieren läßt.

gesetzt. Für die Umrechnung der übrigen Zeitwerte wurden die direkt beobachteten Zeitdifferenzen mit den entsprechenden Vorzeichen herangezogen. Die in dieser Weise berechneten K-Werte werden weiter angeführt und näher besprochen.¹⁾

Versuche mit äquimolekularen Mengen von HCOH und NaOH bei 20° und 0° C

Die Versuche wurden mit einer Reihe von Konzentrationen (0,0230, 0,0344, 0,0459, 0,0574 und 0,0861 n) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4, 5, 6, 7 und 8 angeführt. Eine graphische Darstellung findet man in der Kurvenreihe Fig. 3.

Die berechnete RG-Konstante liegt in der Nähe von 34; nur bei der kleinsten Konzentration von 0,0230 n zeigt sich ein Anwachsen des K-Wertes bis auf 40.

Mit Rücksicht auf die sehr große Geschwindigkeit des Prozesses, bei der abhängig von den Anfangskonzentrationen innerhalb 2 bis 28 Minuten etwa 90% der Reaktionsbestandteile ihre chemische Umwandlung erfahren, wird man zugeben müssen, daß die erhaltenen K-Werte eine genügende Konstanz aufweisen.

Tabelle 4

(Versuch 174)

$a = 0,0230$ n. CuO = 0,18 g
Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-12,960	0,0614	33
- 8,960	0,1011	40
- 6,960	0,1553	40
- 4,960	0,2094	33
- 2,960	0,2888	41
- 0,960	0,3826	40
+ 0,040	0,4315	—
+ 1,040	0,4765	39
+ 2,040	0,5235	40
+ 3,040	0,5740	42
+ 5,040	0,6607	43
+ 7,040	0,7220	41
+ 9,040	0,7725	41
+11,040	0,8158	40
+16,040	0,8916	41
+21,040	0,9386	42
		40

Beginn der Wasserstoffentwicklung
nach etwa 42 Minuten

Tabelle 5

(Versuch 178)

$a = 0,0344$ n. CuO = 0,27 g
Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
- 7,640	0,0500	35
- 5,640	0,0929	37
- 4,640	0,1286	32
- 3,640	0,1810	34
- 2,640	0,2476	34
- 1,640	0,3214	31
- 0,640	0,3857	37
+ 0,360	0,4527	38
+ 1,360	0,5168	35
+ 2,360	0,5810	32
+ 3,360	0,6357	33
+ 4,360	0,6906	37
+ 5,360	0,7310	33
+ 6,360	0,7714	38
+ 7,360	0,8048	33
+ 8,360	0,8310	33
+ 9,360	0,8526	33
+12,360	0,8977	33
+15,360	0,9289	31
		34

Beginn der Wasserstoffentwicklung
nach etwa 28 Minuten

¹⁾ Vgl. J. ZAWIDZKI, Bull. Intern. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, Nr.6, A, 339.

Tabelle 6

(Versuch 169)

$a = 0,0459 \text{ n. CuO} = 0,36 \text{ g}$

Temp. = 20° C

$t \text{ Min.}$ berechnet	x'	k
-3,944	0,1321	30
-2,944	0,1857	30
-1,944	0,2553	31
-0,944	0,3376	32
+0,056	0,4303	—
+1,056	0,5304	33
+2,056	0,6214	34
+3,056	0,7000	33
+4,056	0,7642	35
+5,056	0,8160	35
+6,056	0,8570	36
+7,056	0,8992	37
+9,056	0,9322	37
		34

Beginn der Wasserstoffentwicklung
nach etwa 20 Minuten

Tabelle 7

(Versuch 175)

$a = 0,0574 \text{ n. CuO} = 0,45 \text{ g}$

Temp. = 20° C

$t \text{ Min.}$ berechnet	x'	k
-5,505	0,0271	31
-4,505	0,0482	31
-3,505	0,0876	31
-2,505	0,1504	31
-1,505	0,2394	33
-0,505	0,3591	34
+0,495	0,4966	35
+1,495	9,6233	35
+2,495	0,7314	34
+3,495	0,8058	38
+4,495	0,8598	36
+5,495	0,8950	36
+6,495	0,9226	36
		34

Beginn der Wasserstoffentwicklung
nach etwa 20 Minuten

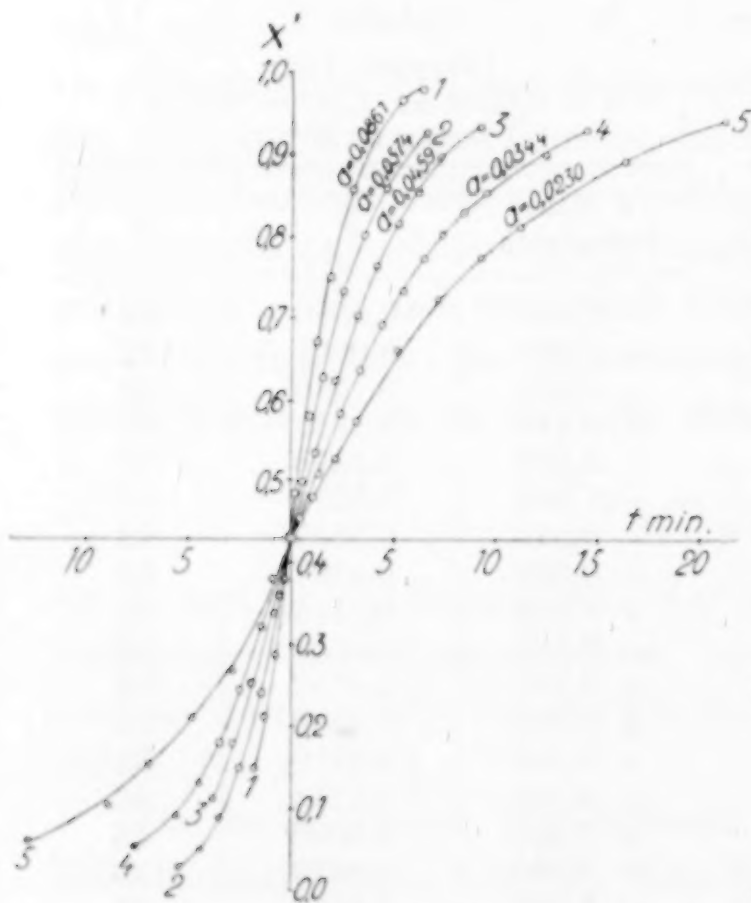


Fig. 3. Äquivalente
Konzentrationen von NaOH und HCOH

Tabelle 8

(Versuch 244)

$a = 0,0861 \text{ n. CuO} = 0,68 \text{ g}$

Temp. = 20° C

$t \text{ Min.}$ berechnet	x'	k
-1,740	0,1512	[25]
-1,240	0,2097	[26]
-0,740	0,2883	29
-0,240	0,3800	30
+0,260	0,4819	30
+0,760	0,5807	31
+1,260	0,6713	31
+1,760	0,7500	32
+2,260	0,8123	35
+2,760	0,8588	34
+3,260	0,8952	35
+4,260	0,9394	36
+5,260	0,9638	37
+6,260	0,9770	38
		33

Beginn der Wasserstoffentwicklung
nach etwa 12 Minuten

In den Tabellen 9 und 10 sind Versuche bei 0°, bei denen die Konzentration 0,1148 bzw. 0,1722 n herangezogen worden ist, angeführt.

Es ergibt sich dabei ein Mittelwert für k von 5,35. Der Temperaturkoeffizient der RG-Konstante liegt innerhalb der für chemische Reaktionen charakteristischen Grenzen, und eine Berechnung nach der ARRHENIUS'schen Gleichung liefert für die Aktivierungswärme den Wert von 6392 cal pro Grammolekül.

Tabelle 9

Versuch (243)

 $a = 0,1148$ n. CuO = 0,90 g

Temp. = 0° C

t Min. berechnet	x'	k
-10,71	0,0344	5,7
- 9,71	0,0469	5,6
- 8,71	0,0672	5,6
- 7,71	0,0938	5,4
- 6,71	0,1234	5,3
- 5,71	0,1609	5,2
- 4,71	0,1969	4,6
- 3,71	0,2406	5,2
- 2,71	0,2860	5,3
- 1,71	0,3359	5,4
- 0,71	0,3905	5,3
+ 0,29	0,4437	4,3
+ 1,29	0,4953	5,1
+ 2,29	0,5469	5,3
+ 3,29	0,5969	5,3
+ 4,29	0,6437	5,4
+ 5,29	0,6875	5,5
+ 6,29	0,7281	5,6
+ 7,29	0,7687	5,8
+ 9,29	0,8341	6,1
+11,29	0,8812	6,4
+14,29	0,9313	6,9
		5,5

Beginn der Wasserstoffentwicklung
nach etwa 33 Minuten

Tabelle 10

(Versuch 242)

 $a = 0,1722$ n. CuO = 1,36 g

Temp. = 0° C

t Min. berechnet	x'	k
-9,52	0,0091	5,3
- 7,52	0,0343	4,7
- 6,52	0,0585	4,6
- 5,52	0,0887	4,5
- 4,52	0,1290	4,5
- 3,52	0,1784	4,5
- 2,52	0,2349	4,7
- 1,52	0,3024	4,9
- 0,52	0,3851	4,8
+ 0,48	0,4689	4,8
+ 1,48	0,5484	4,9
+ 2,48	0,6287	5,0
+ 3,48	0,7056	5,1
+ 4,48	0,7691	5,5
+ 5,48	0,8225	5,7
+ 6,48	0,8650	5,9
+ 7,48	0,8983	6,2
+ 8,48	0,9234	6,4
+ 9,48	0,9436	6,7
		5,2

Beginn der Wasserstoffentwicklung
nach etwa 27 Minuten

Aus der Gleichung für k folgt, daß zwischen den Anfangskonzentrationen a und den Zeitwerten t_n , zu denen sich gleiche Bruchteile derselben umgesetzt haben, die Beziehung

$$t_n a_n^{4/3} = \text{const}$$

besteht. Wir haben auch dieses Kriterium zur Kontrolle herangezogen und befriedigende Resultate erreicht.

Versuche mit Überschuß von einzelnen Bestandteilen

Einige von den zahlreichen ausgeführten Versuchsreihen mit den betreffenden K-Werten sind in den Tabellen 11 bis 23 angeführt; die

graphische Darstellung findet man in den Fig. 4 und 5. Bei der Betrachtung der in der letzten Vertikalreihe angegebenen K-Werte findet man, daß dieselben zuweilen eine Streuung aufweisen, die teilweise durch die bei sehr raschen Reaktionen unvermeidlichen Unvollkommenheiten in den Messungen bedingt sind, teilweise aber wahrscheinlich dadurch zustande kommen, daß die bei der Ableitung der Differentialgleichung über die Konzentration der reagierenden Bestandteile in der Adsorptionsschicht gemachten Annahmen nur annähernd gültig sind.

Vergleicht man aber unter sich die K-Werte, die bei variierenden Konzentrationen des im Überschuß vorhandenen Bestandteiles festgestellt worden sind, zeigen dieselben einen regelmäßigen Gang, der als lehrreicher Versuchsbefund bezeichnet werden kann. Das ergibt sich aus folgender tabellarischen Zusammenstellung:

Tabellarische Zusammenstellung der K-Werte

Überschuß von HCOH			Überschuß von NaOH		
Konzentration von HCOH	Konzentration von NaOH	k	Konzentration von NaOH	Konzentration von HCOH	k
5,73 n	0,0577 n	10	1,73 n	0,0573 n	5,7
2,30 n	0,0577 n	13	1,15 n	0,0573 n	6,1
1,15 n	0,0577 n	16	0,58 n	0,0573 n	7,3
0,57 n	0,0577 n	17	0,29 n	0,0286 n	8,0
0,23 n	0,0288 n	18			

Man entnimmt dieser Zusammenstellung, daß mit wachsender Konzentration des im Überschuß vorhandenen Bestandteiles die RG-Konstante abnimmt. Dieser Befund bildet ein Analogon zu der bei heterogenen Gasreaktionen festgestellten Tatsache, daß, sobald das eine oder das andere der reagierenden Gase in größerem Umfange adsorbiert wird, häufig eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Gasdruck herrscht.¹⁾ Ferner folgt aus dieser Zusammenstellung, daß ein Überschuß von NaOH in größerem Umfange als ein Überschuß von HCOH auf die Reaktionsgeschwindigkeit hemmend wirkt. Dieser Sachverhalt besagt, daß in der Tat im Falle überschüssiger Bestandteile die Reaktionskinetik in komplizierter Weise sich gestaltet. Die Versuchsergebnisse können dahin gedeutet werden, daß es eine definierte Sättigungsgrenze für die Adsorption gibt. Der im Überschuß vorhandene Bestandteil wird bei einer gewissen Konzentrationsgrenze die disponible Oberfläche

¹⁾ E. BODENSTEIN u. E. OHLMER, Z. phys. Chem. **53** (1905), 166; Pease Journ. Am. Soc. **45** (1923), 1196.

des Katalysators nahezu vollständig sättigen, und ein weiteres Anwachsen seiner Anfangskonzentration wird die Zahl der adsorbierten Moleküle nicht mehr wesentlich erhöhen. Dagegen kann bei bestimmten Beziehungen zwischen den Adsorptionskoeffizienten beider Bestandteile eine Erhöhung der Konzentration des im Überschuß vorhandenen Reaktionssubstrates zu einer Verdrängung des zweiten Bestandteiles aus der Oberfläche führen und in dieser Weise eine Verzögerung der Reaktion mit sich bringen.

Tabelle 11

(Versuch 197)

NaOH $a = 0,0288$ n. CuO = 0,23 g
HCOH $A = 0,23$ n. Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-6,276	0,0599	15
-5,276	0,0809	16
-4,276	0,1053	17
-3,276	0,1587	17
-2,276	0,2335	18
-1,276	0,3384	18
-0,276	0,4611	20
+0,724	0,6019	20
+1,724	0,7277	20
+2,724	0,8234	20
+3,724	0,8803	19
+4,724	0,9133	17
		18

Tabelle 12

(Versuch 190)

NaOH $a = 0,0866$ n. CuO = 0,69 g
HCOH $A = 0,57$ n. Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-2,891	0,0190	16
-1,891	0,0681	14
-1,391	0,1223	16
-0,891	0,2144	17
-0,391	0,3587	17
+0,109	0,5391	17
+0,609	0,7095	17
+1,109	0,8338	17
+2,109	0,9330	14
		16

Tabelle 13

(Versuch 189)

NaOH $a = 0,0577$ n. CuO = 0,46 g
HCOH $A = 0,57$ n. Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-4,272	0,0196	16
-3,272	0,0452	16
-2,272	0,1039	16
-1,272	0,2244	17
-0,272	0,4337	17
+0,728	0,6776	18
+1,728	0,8328	16
+2,728	0,8975	[14]
		17

Tabelle 14

(Versuch 193)

NaOH $a = 0,0288$ n. CuO = 0,23 g
HCOH $A = 0,57$ n. Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-6,093	0,1000	[12]
-4,093	0,1515	15
-3,093	0,2000	16
-2,093	0,2697	16
-1,093	0,3667	17
-0,093	0,4879	18
+0,907	0,6181	18
+1,907	0,7395	19
+2,907	0,8244	18
+3,907	0,8668	16
+5,907	0,9063	[13]
		17

Tabelle 15

(Versuch 198)

NaOH $a = 0,0577$ n. CuO = 0,46 g
HCOH $A = 1,15$ n. Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-3,818	0,0383	15
-2,818	0,0783	15
-1,818	0,1565	16
-0,818	0,3067	17
+0,182	0,5431	17
+0,682	0,6643	17
+1,182	0,7636	17
+1,682	0,8306	16
+2,182	0,8755	16
+3,182	0,9120	13
		16

Tabelle 16

(Versuch 187)

NaOH $a = 0,0577$ n. CuO = 0,46 g
HCOH $A = 2,30$ n. Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-6,293	0,0216	11
-4,293	0,0515	12
-3,293	0,0880	12
-2,293	0,1545	13
-1,293	0,2641	14
-0,293	0,4402	14
+0,707	0,6444	15
+1,707	0,7940	14
+2,707	0,8622	12
+3,707	0,8837	10
		13

Tabelle 17

(Versuch 199)

NaOH $a = 0,0577$ n. CuO = 0,46 g
HCOH $A = 5,73$ n. Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-4,753	0,1222	[7]
-3,753	0,1516	8
-2,753	0,1970	9
-1,753	0,2715	10
-0,753	0,3823	11
+0,247	0,5386	11
+1,247	0,6970	12
+2,247	0,8078	11
+3,247	0,8620	10
+4,247	0,8825	8
		10

Tabelle 18

(Versuch 204)

HCOH $a = 0,0286$ n. CuO = 0,23 g
NaOH $A = 0,29$ n. Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-12,852	0,0441	8,4
-8,852	0,0805	9,6
-6,852	0,1353	9,4
-4,852	0,2235	9,0
-3,852	0,2735	8,9
-2,852	0,3294	8,7
-1,852	0,3912	8,3
-0,852	0,4500	8,2
+0,148	0,5087	8,2
+1,148	0,5617	7,5
+2,148	0,6146	7,6
+3,148	0,6646	7,6
+4,148	0,7058	7,4
+5,148	0,7412	7,2
+6,148	0,7764	7,1
+7,148	0,8060	7,0
+9,148	0,8500	6,8
+11,148	0,8823	6,3
		8,0

Tabelle 19

(Versuch 203)

HCOH $a = 0,0286$ n. CuO = 0,23 g
NaOH $A = 0,58$ n. Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-12,667	0,0810	6,7
-10,667	0,1069	6,9
-8,667	0,1387	7,4
-6,667	0,1907	7,6
-4,667	0,2630	7,7
-3,667	0,3092	7,6
-2,667	0,3583	7,6
-1,667	0,4104	7,6
-0,667	0,4652	7,3
+0,333	0,5174	7,3
+1,333	0,5665	7,0
+2,333	0,6184	7,2
+3,333	0,6676	7,3
+4,333	0,7109	7,3
+5,333	0,7516	7,2
+6,333	0,7920	7,4
+7,333	0,8266	7,4
+9,333	0,8787	7,4
+11,333	0,9190	7,5
		7,3

Tabelle 20

(Versuch 202)

HCOH $a = 0,0286$ n. CuO = 0,23 g
NaOH $A = 0,87$ n. Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-19,310	0,0785	4,5
-15,310	0,0988	5,0
-12,310	0,1279	5,4
-10,310	0,1570	5,7
-8,310	0,2035	5,7
-7,310	0,2335	5,7
-6,310	0,2616	5,7
-5,310	0,2965	5,7
-4,310	0,3343	5,6
-3,310	0,3692	5,6
-2,310	0,4069	5,7
-1,310	0,4476	5,6
-0,310	0,4883	5,3
+0,690	0,5261	5,3
+1,690	0,5639	5,3
+2,690	0,5988	5,2
+3,690	0,6338	5,2
+4,690	0,6656	5,1
+5,690	0,7267	5,1
+6,690	0,7908	5,3
+10,690	0,8226	5,0
+14,690	0,8983	5,2
+19,690	0,9417	4,9
		5,3

Tabelle 21

(Versuch 210)

HCOH $a = 0,0573$ n. CuO = 0,46 g
NaOH $A = 0,58$ n. Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-8,883	0,0254	7,2
-6,883	0,0321	8,1
-5,883	0,0613	8,1
-4,883	0,0972	8,0
-3,883	0,1525	7,7
-2,883	0,2197	7,7
-1,883	0,3065	7,6
-0,883	0,4051	7,6
+0,117	0,5126	7,6
+1,117	0,6129	7,2
+2,117	0,7027	7,1
+3,117	0,7759	7,0
+4,117	0,8328	6,8
+5,117	0,8775	6,7
+6,117	0,9089	6,6
+8,117	0,9463	6,2
		7,3

Tabelle 22

(Versuch 200)

HCOH $a = 0,0573$ n. CuO = 0,46 g
NaOH $A = 1,15$ n. Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-9,851	0,0217	6,7
-7,851	0,0420	6,9
-6,851	0,0638	6,8
-5,851	0,0913	6,9
-4,851	0,1333	6,7
-3,851	0,1913	6,5
-2,851	0,2594	6,4
-1,851	0,3378	6,3
-0,851	0,4247	6,2
+0,149	0,5131	6,1
+1,149	0,6014	6,3
+2,149	0,6783	6,1
+3,149	0,7507	6,1
+4,149	0,8044	6,0
+5,149	0,8464	5,8
+6,149	0,8770	5,6
+7,149	0,9075	5,6
+8,149	0,9305	5,6
+10,149	0,9597	5,4
		6,1

Tabelle 23

(Versuch 201)

HCOH $a = 0,0573$ n. CuO = 0,46 g
NaOH $A = 1,73$ n. Temp. = 20° C

t Min. berechnet	x'	k
-12,282	0,0232	5,3
-9,282	0,0377	6,3
-7,282	0,0697	6,2
-6,282	0,1001	6,1
-5,282	0,1379	6,0
-4,282	0,1886	5,9
-3,282	0,2496	5,8
-2,282	0,3178	6,1
-1,282	0,3948	5,8
-0,282	0,4775	5,6
+0,282	0,5572	5,6
+1,718	0,6329	5,6
+2,718	0,7025	5,5
+3,718	0,7649	5,5
+4,718	0,8156	5,5
+5,718	0,8578	5,5
+6,718	0,8913	5,5
+7,718	0,9159	5,4
+9,718	0,9493	5,3
		5,7

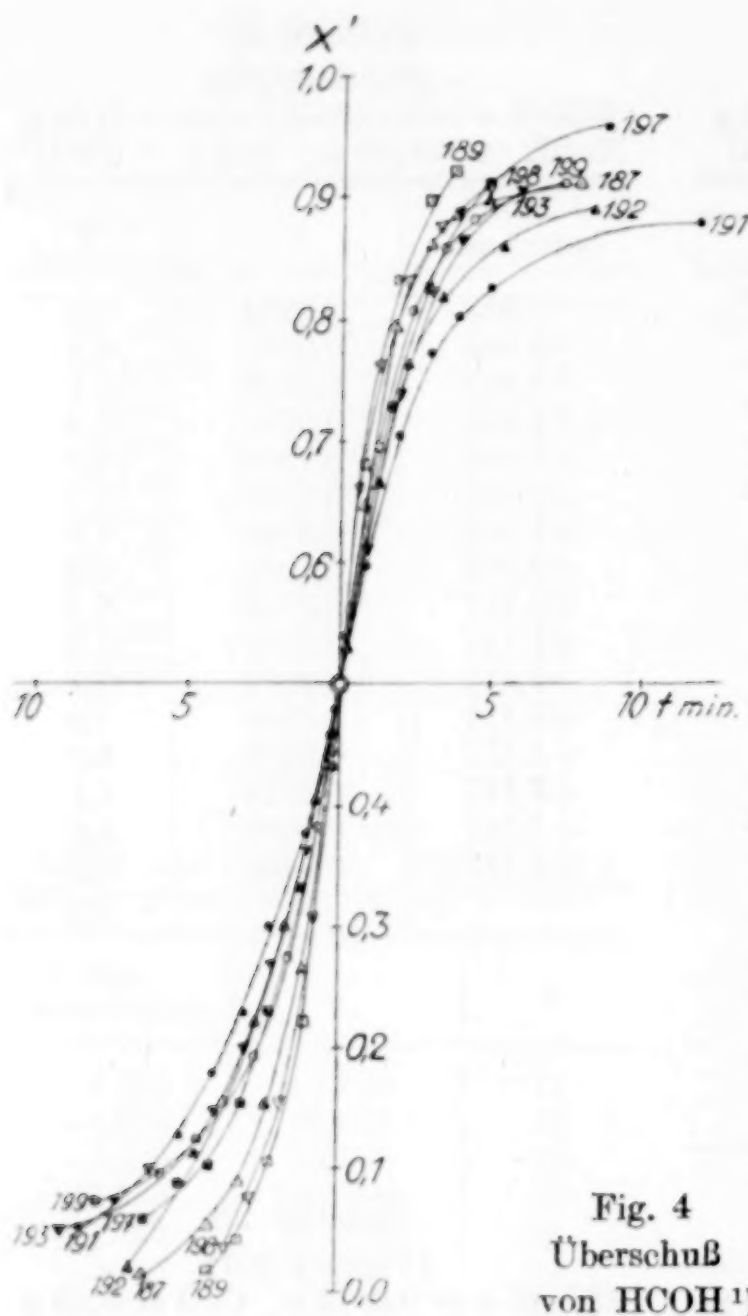


Fig. 4
Überschuß
von HCOH¹⁾

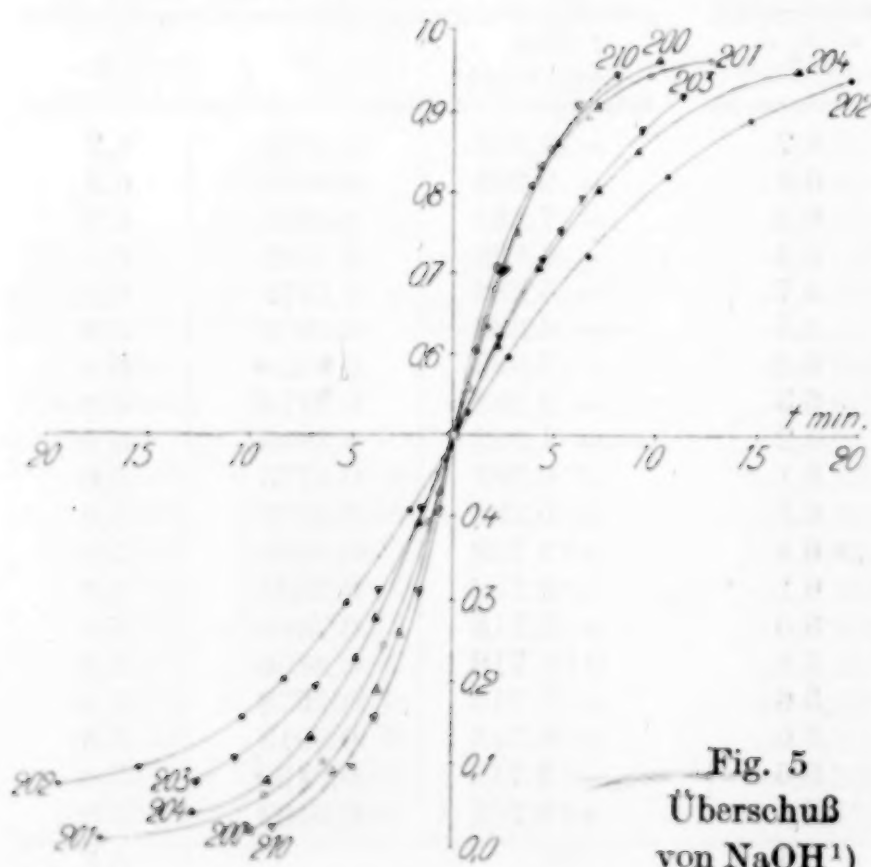


Fig. 5
Überschuß
von NaOH¹⁾

Versuche mit aus Cuprerverbindungen reduziertem Metallkupfer als Katalysator

Das Auftreten einer relativ langen Induktionsphase, im Verlaufe derer das Reaktionssystem keine nennenswerten Umwandlungen erleidet, die Wasserstoffentwicklung und das ausgesprochene autokatalytische Bild der Reaktionsgeschwindigkeitskurven — sind die wesentlichen Charakterzüge des Reaktionsverlaufes in Gegenwart von CuO, den wir oben eingehend erörtert haben. Der Ursprung dieses Sachverhalts liegt in der während des Reaktionsverlaufes stattfindenden Reduktion

des CuO zum metallischen Kupfer, welches als der tatsächliche Träger der katalytischen Wirkung aufzufassen ist. Es war zu erwarten, daß, wenn man von Anfang an reduziertes Kupfer an das Reaktionssystem heranzieht, die oben-erwähnten Charakter-

¹⁾ Die den einzelnen Kurven beigegeführten Zahlen bedeuten die betreffenden Versuchsnummern.

züge verschwinden werden, und die Reaktion denjenigen trimolekularen Verlauf annehmen wird, welchen wir früher¹⁾ beim homogenen System $\text{HCOH} + \text{NaOH}$ ohne Katalysator festgestellt haben.

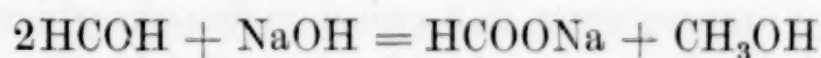
Eine Reihe von Versuchen, die wir zu diesem Zwecke mit auf verschiedenen Wegen aus Cuprisalzen hergestelltem Kupfer durchgeführt haben, haben wenig übersichtliche Resultate ergeben.

Das bei der Reduktion erzielte Kupfer enthält variierende Mengen von oxydiertem Kupfer, welches zu einem teilweisen autokatalytischen Reaktionsverlauf Veranlassung gibt. Abhängig von den Konzentrationen und Temperaturen, bei denen das Kupfer hergestellt worden war, entwickelten sich bei dessen Benutzung als Katalysator in weiten Grenzen schwankende Mengen Wasserstoff.

Das System $\text{HCOH} + \text{NaOH}$ ist den Eigenschaften des Kupfers gegenüber sehr empfindlich. Die zahlreichen Wasserstoffmessungen haben Ergebnisse geliefert, welche kinetisch sich zwischen einem reinen autokatalytischen und einem trimolekularen Reaktionsverlauf bewegen. Wir verzichten auf die Wiedergabe des betreffenden Versuchsmaterials, das wegen Mangel an Kenntnissen über die Beschaffenheit des benutzten Kupfers einer sicheren kinetischen Interpretation nicht zugänglich ist.

Eindeutige Resultate lassen sich erreichen, wenn man als Katalysator ein Kupferpräparat benutzt, welches durch Reduktion von CuO mit einer 2 n-Lösung von HCOH und NaOH bei Zimmertemperatur erhältlich ist. Bei den mit diesem Präparat durchgeführten Versuchen wurden die Mengen von Formaldehyd und Natronlauge im Verhältnis 2:1 genommen; außerdem wurde Methylalkohol hinzugefügt, um den störenden Einfluß des während der Reaktion entstehenden Methylalkohols zu eliminieren.²⁾

Am Beginn der Reaktion findet eine minimale Wasserstoffentwicklung statt, welche auf die Spuren von Kupferoxyd zurückzuführen und von sekundärer Bedeutung ist. Die eigentliche Reaktion spielt sich nach der Gleichung



ab; der kinetische Verlauf der Reaktion konnte dabei durch Titration der Natronlauge verfolgt werden. Die Ergebnisse der betreffenden Messungen sind in den Tabellen 24 und 25 ausgeführt, während die RG-Kurve in Fig. 6 eingetragen ist.

¹⁾ G. BIRSTEIN u. N. LOBANOW, l. c. S. 385.

²⁾ G. BIRSTEIN u. N. LOBANOW, l. c. S. 378.

Bei der Berechnung der k -Werte sind wir von der Differentialgleichung

$$\frac{d x'}{d t} = k a (1 - x')^2 \quad (13)$$

ausgegangen, welche in integrierter Form den Ausdruck

$$k = \frac{x'}{t a (1 - x')} \quad (14)$$

liefert, wo k , a und x' die oben erläuterte Bedeutung haben. Auffallend ist dabei der Umstand, daß die kinetisch definierte Reaktionsordnung — zwei — kleiner ist, als die Zahl der Moleküle — drei —,

die an der eigentlichen Umsetzung, deren Geschwindigkeit gemessen wird, teilnehmen. Im allgemeinen braucht bei heterogenen Reaktionen die Übereinstimmung zwischen der kinetischen Reaktionsordnung und der Molekühlzahl nicht zu herrschen. Die Werte, welche bei heterogenen Reaktionen als kinetische Rechnungsergebnisse für die Reaktionsordnung resultieren, haben einen komplizierten Ursprung. Sie entstehen als Kombinationen der betreffenden stöchiometrischen Zahlen mit Proportionalitätsfaktoren, welche von den Begleiterscheinungen, die zur Ausbildung der aktiven Massen an der Oberfläche führen, herrühren und deshalb als „scheinbare“ Reaktionsordnungen aufgefaßt werden dürfen.

Der im vorliegenden Falle beobachtete Unterschied zwischen der kinetischen Reaktionsordnung und der tatsächlich an der Umwandlung teilnehmenden Molekühlzahl läßt sich auf die Beteiligung eines Adsorptionsprozesses an der Oberfläche des Katalysators zurückführen. In der Voraussetzung, daß zwischen den adsorbierten Molekühlzahlen (N) und der Konzentration der betreffenden Bestandteile (C) das Gleichgewicht $N = k c^{2/3}$ herrscht, gelangt man zu folgender Differentialgleichung:

$$\frac{d x}{d t} = k [(a - x)^{2/3}]^2 (a - x)^{1/3} = k (a - x)^2.$$

Durch Einführung von $x' = x/a$ kommt man leicht zu der oben benutzten Differentialgleichung (13).

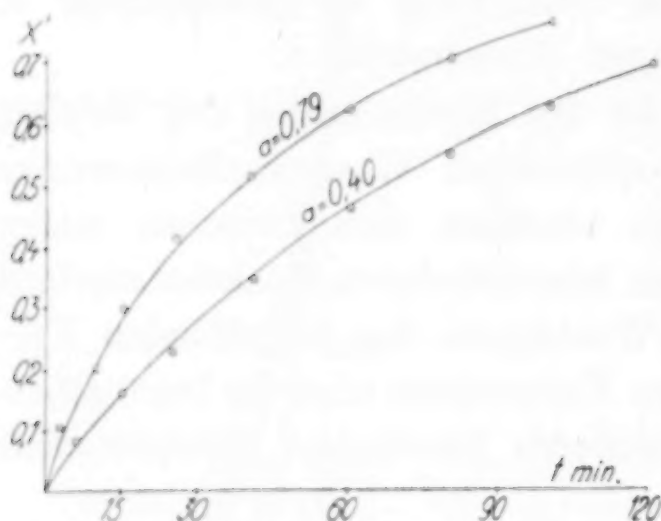


Fig. 6. $2 \text{HCOH} + \text{NaOH}$ mit reduziertem Kupfer als Katalysator

Tabelle 24

(Versuch 258)

 $a = 0,40$ n.Cu \rightarrow [0,5 g CuO + HCOH + NaOH]
CH₃OH 20 Vol.-% Temp. = 20° C

t Min.	x'	k
6	0,0828	39
15	0,1592	33
25	0,2319	31
41	0,3503	34
60	0,4650	37
80	0,5541	40
100	0,6306	44
120	0,6941	[49]
		37

Tabelle 25

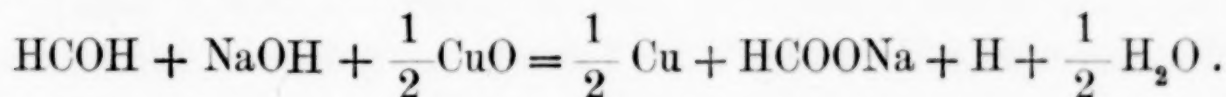
(Versuch 260)

 $a = 0,79$ n.Cu \rightarrow [1,0 g CuO + HCOH + NaOH]
CH₃OH 20 Vol.-% Temp. = 20° C

t Min.	x'	k
3	0,1054	[50]
8	0,2015	40
15,5	0,2994	35
25,5	0,4156	35
40	0,5160	34
60	0,6201	34
80	0,7041	38
100	0,7648	41
		37

Zusammenfassung

1. Die Reaktion zwischen Formaldehyd und Natronlauge in Gegenwart von Cuprioxyd verläuft bei der Temperatur von 20° nach folgender Bruttogleichung:



Die Hälfte des sich bildenden Wasserstoffes entwickelt sich im freien Zustande, während die andere Hälfte zur Reduktion von CuO verbraucht wird.

2. Die Reaktion hat einen autokatalytischen Verlauf. Als Katalysator ist das während der Reaktion entstehende Kupfer wirksam. Deshalb tritt eine Induktionsphase auf, die von 20 bis 70 Minuten, abhängig von der Konzentration der Bestandteile und der Temperatur des Systems, dauert.

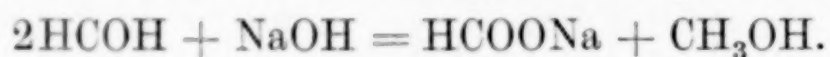
3. Die Reaktionskinetik gestaltet sich unter dem Einflusse der Adsorptionsprozesse, welche an der Oberfläche des Katalysators sich abspielen.

4. Im Falle äquivalenter Konzentrationen ist für die Kinetik der Reaktion die Differentialgleichung $d x' / d t = k a^{4/3} x' (1 - x')^{4/3}$ gültig. Der Temperaturkoeffizient der RG-Konstante ist von derselben Größenordnung wie für übliche chemische Reaktionen.

5. In den Fällen, wo Formaldehyd oder Natronlauge im Überschuß vorhanden ist, gilt für die Kinetik der Umwandlung die Differentialgleichung $d x' / d t = k a x' (1 - x')$. Mit steigender Konzentration des im Überschuß vorhandenen Bestandteiles nimmt die berechnete

R.G-Konstante ab. Diese Abnahme ist für Natronlauge größer als für Formaldehyd.

6. Wird aus CuO mittels Formaldehyd und Natronlauge hergestelltes Kupfer als Katalysator benutzt, so verläuft die Reaktion ohne nennenswerte Wasserstoffbildung nach folgender Gleichung:



Für die Kinetik dieses Prozesses ist die Differentialgleichung $d x'/d t = k a (1 - x')^2$ maßgebend.

Warschau, Mokotowska 41, November 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1930.

Über die Salpetersäurereduktion durch Stickoxyd

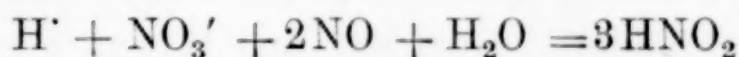
I. Gleichgewicht

Von HANS BODE

Mit einer Figur im Text

Im Laufe der letzten Jahre sind von KLEMENC und ABEL¹⁾ sowie deren Mitarbeitern eine Reihe von Arbeiten publiziert worden, in denen die Verhältnisse bei der Salpetersäurereduktion durch Stickoxyd sowie die Zersetzung der salpetrigen Säure untersucht sind. Die Untersuchungen erstrecken sich sowohl auf das Gleichgewicht, die Kinetik und das elektrochemische Potential der Umsetzung als auch auf den Reaktionsmechanismus bei Oxydationen mit Salpetersäure.

Ohne Kenntnis obenerwähnter Arbeiten wurden im hiesigen Institut auf Anregung von Herrn Prof. PREUNER Versuche ausgeführt, deren Ziel auch die Aufklärung der Reaktion



war.^{2) 3)}

Eine Übersicht über die älteren Arbeiten findet man bei ABEL (I) und KLEMENC (V). Dagegen sei einiges über die Ergebnisse EICHSTÄDT's²⁾ gesagt, da nach dessen Versuchsergebnissen meine eigene Versuchsanordnung gewählt wurde.

EICHSTÄDT benutzte anfangs die gleiche Versuchsanordnung wie LEWIS und EDGAR⁴⁾, indem er die Leitfähigkeitsabnahme der Salpetersäure bei Durchleiten von Stickoxyd messend verfolgte. Wenn er aber das Durchleiten von Stickoxyd nicht — wie LEWIS und EDGAR — nach einiger Zeit schwächte, sondern den Stickoxydstrom in gleicher Stärke durchströmen ließ, so konnte er keinen konstanten Endwert erreichen. Dies läßt sich durch ein Herauswaschen von Salpetrig-

¹⁾ E. ABEL u. H. SCHMIDT (I) u. (II), Z. phys. Chem. **132** (1928), 55; (IV) **136** (1928), 430; (VII) **148** (1930), 337; A. KLEMENC u. E. HAYEK (V), Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1929), 181.

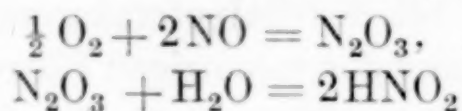
²⁾ A. EICHSTÄDT, Diss. Kiel, 1925.

³⁾ H. BODE, Diss. Kiel, 1928.

⁴⁾ G. N. LEWIS u. E. EDGAR, Journ. Am. Chem. Soc. **33** (1911), 292.

säureanhydrid aus der Lösung erklären. Eine gleiche Beobachtung haben FÖRSTER und KOCH¹⁾, ABEL und HARRASTY²⁾ sowie KLEMENC und HAYEK³⁾ gemacht, die einen „HNO₂-Verlust“ beim Durchleiten von Stickoxyd durch Salpetersäure feststellten. EICHSTÄDT wollte diese Fehlerquelle umgehen, indem er das Gleichgewicht zu erhalten suchte, ohne das Gas durch die Säure strömen zu lassen. Für gleiche Anfangskonzentrationen erhielt er reproduzierbare Werte, aus denen sich aber keine übereinstimmenden Gleichgewichtskonstanten berechnen ließen. EICHSTÄDT kam auf die Vermutung, daß das Platin der Elektroden störend wirkte. Gestützt wird diese Auffassung durch Versuche von COOKE.⁴⁾

Das Platin bewirkt nämlich eine Zersetzung von Stickoxyd in Sauerstoff und Stickstoff. Hierdurch erfolgt nach den Gleichungen



eine Bildung von salpetriger Säure, ohne daß eine äquivalente Abnahme von Salpetersäure erfolgt. Mit Hilfe der Leitfähigkeitsabnahme, aus der die umgesetzte Salpetersäure berechnet wird, läßt sich also nicht die Konzentration der salpetrigen Säure richtig ermitteln. Vielleicht kommt noch hinzu, wie auch KLEMENC erwähnt, daß das gelöste Stickoxyd schon, ohne daß es mit Salpetersäure reagiert, die Leitfähigkeit vermindert. KLEMENC und HAYEK³⁾ zeigen ebenfalls, daß sich die Salpetersäurekonzentration nicht aus der Leitfähigkeitsabnahme berechnen lassen kann und schreiben, daß die Messung „mit einem systematischen Fehler behaftet zu sein“ scheint, der durch obige Überlegung aufgezeigt ist.

EICHSTÄDT umging die Anwesenheit von Platin und ging zu einer ähnlichen Versuchsanordnung wie SSAPOSCHNIKOW⁵⁾ über. In einem abgeschlossenen Volumen war eine bekannte Menge Salpetersäure und darüber reines Stickoxyd. Die Absorption zeigte sich durch Steigen des Quecksilbers im angeschlossenen Manometer an.

Aber auch die Versuche von EICHSTÄDT können einer Kritik nicht standhalten. Er übersieht, daß auch ohne Eintritt einer Reaktion Stickoxyd gelöst wird. Seine Versuche dauern sehr lange, zum

¹⁾ F. FÖRSTER u. M. KOCH, Z. anorg. Chem. **21** (1908), 2161, 3209.

²⁾ E. ABEL u. D. HARRASTY, Z. anorg. u. allg. Chem. **139** (1924), 1.

³⁾ A. KLEMENC u. E. HAYEK, l. c.

⁴⁾ St. COOKE, Chem. News **58** (1888), 155.

⁵⁾ A. W. SSAPOSCHNIKOW, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **32** (1900), 375; **33** (1901), 506.

Teil über 3 Tage. Dadurch kommt außer der Volumenabnahme durch Absorption auch noch eine Zersetzung des bei Zimmertemperatur instabilen Stickoxyds über der Lösung hinzu. Vielleicht ist auch hierdurch die langsame Änderung der Leitfähigkeit der Lösung zu erklären, die KLEMENC und HAYEK nach Einstellung des Gleichgewichts beobachteten und nicht, wie diese Autoren annehmen, durch Diffusion der salpetrigen Säure in den Stickoxydgasometer. Versuche von COOKE und MOSER¹⁾ zeigen diese Zersetzung von Stickoxyd über Wasser und wäßrigen Lösungen. Dazu kommt noch, daß EICHSTÄDT sein Stickoxyd als vollkommen rein betrachtet.

Ich glaubte daher unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen, die sich in den vorangehenden Arbeiten gezeigt hatten, eine neue Bestimmung machen zu müssen.

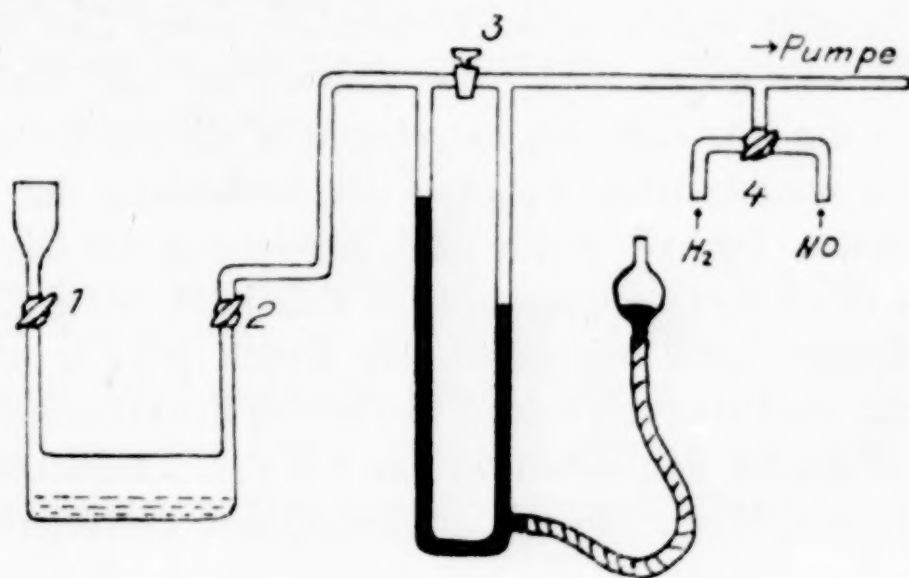


Fig. 1

Das Reaktionsgefäß war eine Schüttelente, die auf der einen Seite ein Trichterrohr zum Einfüllen der Salpetersäure trug, auf der anderen mit einem Differentialmanometer verbunden war.

Die Schüttelente befand sich in einem Thermostaten. Das Manometer stand in Verbindung mit einer Pumpe, einem KIPP'schen Wasserstoffapparat und dem Stickoxydgasometer. Es wurde eine abgemessene Menge Säure eingelassen und der Hahn bei 1 geschlossen. Hahn 2 und 3 wurden geöffnet, der ganze Apparat mehrmals evakuiert und mit Wasserstoff gefüllt. Danach wurde der Wasserstoff in der gleichen Weise durch Stickoxyd ersetzt, das durch Schwefelsäure von etwaigem Salpetrigsäureanhydrid befreit und dann mit Wasserdampf von Thermostatentemperatur gesättigt worden war. Mittels einer Niveaueugel wurde schnell auf eine bestimmte Marke eingestellt und Hahn 3 geschlossen. Jetzt wurde die Schüttelente, die in einem

¹⁾ E. MOSER, Z. analyt. Chem. 50 (1911), 401.

starken Eisenrahmen montiert war, durch einen Exzenter in ruckartige Bewegung von etwa 90 bis 100 Stößen pro Minute gesetzt. Durch Senken der Niveaokugel wurde stets auf gleiches Volumen eingestellt.

Das Schütteln bewirkt eine erhebliche Herabsetzung der Reaktionsdauer gegenüber den Versuchen mit ruhendem Gefäß, z. T. auf weniger als 1 Stunde. Eine weitere Steigerung der Umsetzungsgeschwindigkeit war auch durch stärkeres Schütteln nicht zu erreichen, so daß man annehmen kann, daß kein von der Oberfläche abhängiges heterogenes Gleichgewicht vorliegt, sondern daß die Stickoxydkonzentration in der Lösung jeweils dem Stickoxyddruck proportional ist.

Wegen der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit Annäherung an das Gleichgewicht wird der dem Gleichgewicht entsprechende Druck zum Schluß sehr langsam erreicht. Die Einstellung der letzten wenigen Millimeter würde unverhältnismäßig lange Zeit in Anspruch nehmen. Es war daher nötig, die Einstellung des Gleichgewichts nicht nur für die Reaktion der Salpetersäure mit Stickoxyd, sondern auch für den umgekehrten Vorgang der Zersetzung der salpetrigen Säure zu messen. Deshalb wurde nach Erreichung des Gleichgewichts ein Teil des Stickoxyds abgepumpt, so daß jetzt unter Rückbildung von Salpetersäure und Stickoxyd der Druck steigen mußte. Das Gleichgewicht wird also von beiden Seiten der Reaktion herbeigeführt.

Die angewandte Salpetersäure war 1 n von Kahlbaum. Die verdünnten Lösungen wurden mit ausgekochtem, destilliertem Wasser hergestellt.

Das Stickoxyd wurde nach der Methode von EMICH¹⁾ durch Schütteln einer 2% Natriumnitrit enthaltenden konzentrierten Schwefelsäure mit Quecksilber bereitet und in einem Glasgasometer aufbewahrt. Es wurden stets nur kleinere Mengen hergestellt, da das Stickoxyd sich langsam über Wasser zersetzt. Die Gasanalyse wurde nach den Angaben von MOSER²⁾ mit angesäuerter Ferrosulfatlösung gemacht.

Um die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[H'] \cdot [NO_3'] \cdot [NO]^2 \cdot [H_2O]}{[HNO_2]^3}$$

zu berechnen³⁾, müssen außer den totalen Konzentrationen der beteiligten Stoffe auch noch deren Aktivitätskoeffizienten bekannt sein.

¹⁾ F. EMICH, Monatsh. f. Chem. 13 (1892), 73.

²⁾ E. MOSER, l. c.

³⁾ [] bedeuten die aktiven Konzentrationen, während () die totalen Konzentrationen angeben.

Für Salpetersäure liegen hierfür genaue Messungen aus Gefrierpunkts-erniedrigungen von ABEL, REDLICH und LENGYEL¹⁾ vor, deren Werte ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit hier angewandt werden sollen. Die Aktivität des Wassers ist in dem untersuchten Konzentrationsbereich nur wenig von 1 verschieden und sei deshalb vernachlässigt. Da auch die Konzentration des Wassers sich nur wenig ändert, kann dieser Faktor bei der Berechnung der Konstanten fortgelassen werden. An Stelle der NO-Konzentrationen wird dessen Druck in Atmosphären (p_{NO}) eingesetzt. Die salpetrige Säure kann bei Anwesenheit der H-Ionenkonzentration aus der Salpetersäure als undissoziiert betrachtet werden.²⁾ Der Aktivitätskoeffizient eines Nichtelektrolyten ist bei geringer Konzentration nur wenig von 1 verschieden. ABEL und Mitarbeiter glauben einen geringen Gang hierauf zurückführen und zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der salpetrigen Säure heranziehen zu können. Für die Gleichgewichtskonstante erhält man also

$$K = \frac{(\text{HNO}_3)^2 \cdot f^2 \cdot p_{\text{NO}}^2}{(\text{HNO}_2)^3},$$

wobei f der Aktivitätskoeffizient der Salpetersäure ist.

Für die Berechnung sei auf die Dissertation³⁾ verwiesen. Hier seien lediglich die Ergebnisse wiedergegeben. Die Konzentrationen sind in Mol/Liter, der Druck in Atmosphären angegeben.

T	P_{NO}	(HNO_2)	(HNO_3)	f	K	K_{Mittel}
298	0,430	0,136	0,955	0,710	31,8	30,5
298	0,344	0,123	0,959	0,710	29,2	
298	0,561	0,1035	0,465	0,740	28,8	28,6
298	0,383	0,0809	0,437	0,740	28,4	
298	0,671	0,0716	0,226	0,780	32,0	30,0
298	0,440	0,0556	0,231	0,780	28,1	
298	0,745	0,0512	0,108	0,825	28,6	28,4
298	0,459	0,0397	0,112	0,825	28,2	
308	0,552	0,0855	0,472	0,740	52,0	51,8
308	0,328	0,0604	0,480	0,740	51,6	
308	0,645	0,0614	0,230	0,780	50,5	49,8
308	0,328	0,0398	0,237	0,780	49,1	
318	0,647	0,0508	0,233	0,775	86,2	84,5
318	0,296	0,0310	0,240	0,775	82,8	
318	0,731	0,0375	0,113	0,825	77,5	75,8
318	0,346	0,0235	0,117	0,825	74,1	

¹⁾ E. ABEL, O. REDLICH u. B. v. LENGYEL, Z. phys. Chem. **132** (1928), 189.

²⁾ Bei meinen Versuchen beträgt der dissoziierte Anteil stets weniger als 1%.

³⁾ Vgl. Anm. 3, S. 195.

Als Mittelwert aus diesen Versuchen ergibt sich:

$$K_{298} = 29,4; \quad K_{308} = 51; \quad [K_{318} = 80].$$

Die Ausdehnung der Versuchsreihe nach geringeren Anfangskonzentrationen der Salpetersäure hin scheiterte an der damit verbundenen Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Auch mit 2 n-Salpetersäure wurden einige Versuche gemacht. Die Werte für den Hin- und Rücklauf der Reaktion weichen aber erheblich voneinander ab und ihr Mittel auch von dem obigen Mittelwert für K, so daß bei dieser Konzentration schon die Nebenreaktion



bemerkbar wird. Auch bei noch höheren Temperaturen wurden einige Versuche ausgeführt. Aber auch hier ergab die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus dem Stickoxydverbrauch einerseits und der Stickoxydentwicklung andererseits noch verschiedenere Werte als bei 318° (dieser Wert kann schon nicht mehr als einwandfrei angesehen werden), was entweder durch verstärktes Auftreten einer Nebenreaktion oder durch vermehrte Zersetzung des Stickoxyds durch Wasser erklärt werden kann. Für höhere Temperaturen werden ebenfalls die Aktivitätskoeffizienten, wie sie sich aus Gefrierpunktsniedrigungen ergeben, eingesetzt.

Aus den Werten von 298° und 308° ergibt sich für die Wärmetönung der Wert

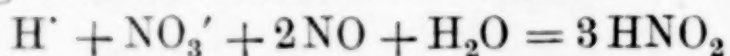
$$\Delta U = 10,2 \text{ cal}$$

und für die freie Energie

$$\Delta F = 2,0 \text{ cal.}$$

KLEMENC und HAYEK, die die Gleichgewichtskonzentrationen rein analytisch bestimmen, finden für die Gleichgewichtskonstante bei 25° (interpoliert) $K = 29,3$ und $\Delta U = 10,72 \text{ cal}$, während ABEL, SCHMIDT und RÖMER (VII) aus reaktionskinetischen Untersuchungen den Wert von $K = 29$ und $\Delta U = 11,9 \text{ cal}$ finden. Der aus den Wärmetönungen berechnete Wert ist $\Delta U = 11,76 \text{ cal}$ (vgl. KLEMENC und HAYEK, sowie ABEL, SCHMIDT und RÖMER).

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



wird aus der Druckabnahme eines abgeschlossenen Stickoxydvolumens über Salpetersäure bestimmt und zu

$$K_{298} = 29,4 \quad \text{und} \quad K_{308} = 51$$

gefunden.

Kiel, *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1930.

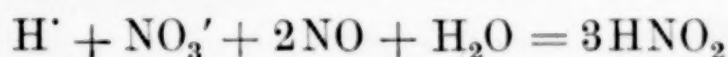
Über die Salpetersäurereduktion durch Stickoxyd

II. Das elektrochemische Potential

Von HANS BODE

Mit einer Figur im Text

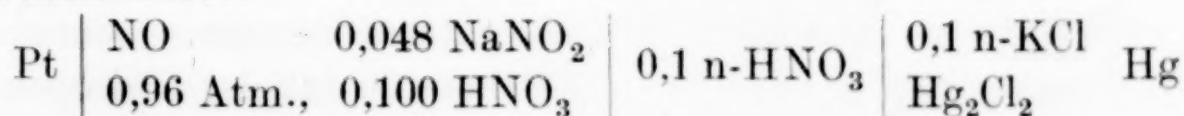
Für die Kenntnis der Beziehungen zwischen den Stickstoffverbindungen bietet eine Tabelle der entsprechenden Normalpotentiale großes Interesse. Eine solche Zusammenstellung wird von PICK¹⁾ berechnet. Die Grundlage hierzu bieten ihm vor allem die Kenntnis der Gleichgewichtskonstante der Reaktion



und das Normalpotential des Vorganges



berechnet aus der elektromotorischen Kraft der von MOORE²⁾ gemessenen Kette:



Die Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung ist von MOORE so berechnet, daß sie der von LEWIS und EDGAR³⁾ gemessenen Gleichgewichtskonstanten entspricht. Da der Gleichgewichtskonstanten nach neueren Bestimmungen ein anderer Wert⁴⁾ als der von LEWIS und EDGAR bestimmten zukam, erschien eine Neubestimmung des Potentials notwendig. Bevor die Ergebnisse publiziert werden konnten, wurde eine Arbeit von KLEMENC und HAYEK⁵⁾ bekannt, die sich auch mit Potentialmessungen an ähnlichen Ketten befaßt und auf deren Ergebnisse zurückgekommen werden soll.

Die Gleichgewichtslösungen wurden nicht, wie bei MOORE, durch Mischen von verschiedenen Substanzen bereitet, da bei höheren Kon-

¹⁾ H. PICK, Z. Elektrochem. **26** (1920), 182.

²⁾ W. C. MOORE, Journ. Am Chem. Soc. **35** (1913), 333.

³⁾ G. N. LEWIS u. E. EDGAR, Journ. Am. Chem. Soc. **33** (1911), 292.

⁴⁾ E. ABEL u. H. SCHMIDT (IV), Z. phys. Chem. **136** (1928), 430; A. KLEMENC u. E. HAYEK, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1929), 181; H. BODE, vgl. Mitteilung I.

⁵⁾ A. KLEMENC u. E. HAYEK, l. c.

zentrationen nicht mehr die „Hypothese der Unabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten¹⁾“ gilt und deshalb der Dissoziationszustand der Lösung unbekannt ist; die Mengen der Stoffe, die in Lösung gebracht werden müssen, damit sich das Gleichgewicht einstellt, können nicht genau genug berechnet werden. Es wurde deshalb, wie bei den Gleichgewichtsmessungen der voranstehenden Arbeit, das Gleichgewicht durch Einwirken von Stickoxyd auf Salpetersäure hergestellt. Dabei wurde der Gasdruck konstant auf einer Atmosphäre gehalten. Ferner sollte die längere Einwirkung von Platin vermieden werden. Deshalb wurden Reaktions- und Elektrodengefäß getrennt, aber so, daß die Lösung von einem ins andere Gefäß gebracht werden konnte, ohne daß das Gleichgewicht sich verschob. Für diese Versuche wurde in die Schüttelente ein Rohr bis fast an den Boden geführt, wodurch die

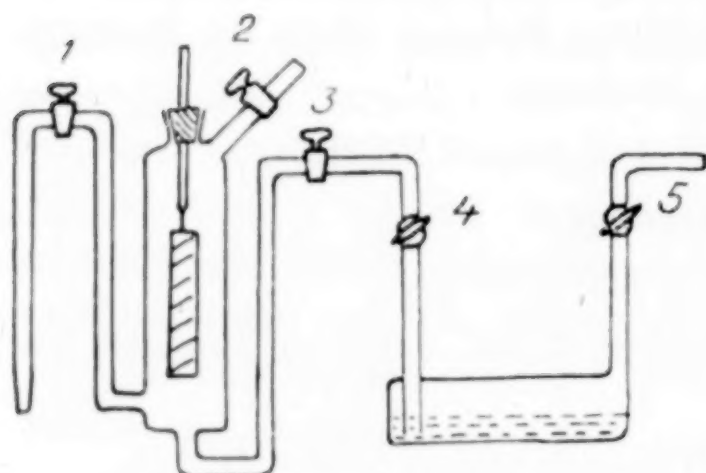


Fig. 2

im Gleichgewicht befindliche Lösung in das Elektrodengefäß gedrückt werden konnte.

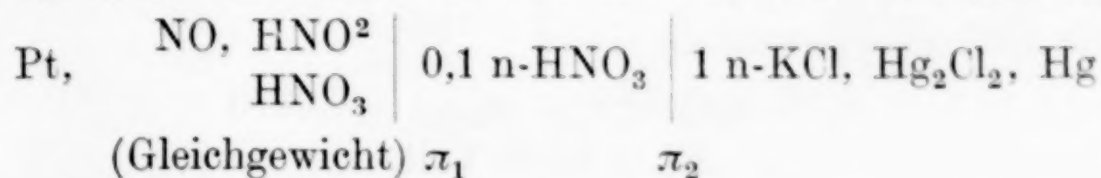
Die Beschickung geschah, wie in der I. Mitteilung²⁾ beschrieben. Nachdem einige Zeit geschüttelt worden war, so daß man nach den Gleichgewichtsuntersuchungen annehmen konnte, daß das Gleichgewicht sich eingestellt hatte, wurde

mit dem Elektrodengefäß verbunden (dieses Gefäß und die Verbindungsstücke waren in bekannter Weise mit Stickoxyd gefüllt), dann die Gleichgewichtsmischung in das Elektrodengefäß gedrückt und die EK sofort gemessen. Nach einigen Minuten wurde die Messung wiederholt. Schließlich wurde Stickoxyd durch die Schüttelente hindurch an der Elektrode vorbeigeleitet, um festzustellen, ob hierdurch eine Beeinflussung der EK erfolgte. Die Werte änderten sich ein wenig, aber ein ausgesprochener Gang war nicht zu bemerken. Nach einer solchen Messungsreihe wurde die Flüssigkeit wieder in die Schüttelente gebracht und längere Zeit geschüttelt. Für den Fall, daß bei den ersten Messungen das Gleichgewicht sich noch nicht in der Lösung eingestellt hatte, mußten dies die neuen Messungen der EK nach abermaliger Überführung in das Elektrodengefäß zeigen.

¹⁾ G. N. LEWIS u. M. RANDALL, Thermodynamics, Neuyork 1923.

²⁾ Vgl. S. 195.

Die EK wurde nach der Kompensationsmethode mittels zweier Widerstandskästen gemessen. Als Nullinstrument diente ein empfindliches Spiegelgalvanometer. Es wurden zuerst Ketten gemessen:



Bei einer Anfangskonzentration von 0,5 n-Salpetersäure ergaben sich die Werte:

Z_1	Z_2	EK	Z_1	Z_2	EK
60'	0'	0,5970		5'+	0,5955
100'	0'	0,5961		10'+	0,5965
	3'	0,5952	130'	0'	0,5963

Z_1 ist die Zeitdauer der Gleichgewichtseinstellung in der Schüttelente, Z_2 die Zeit, die nach der Überführung der Lösung in das Elektrodengefäß bis zur Messung der EK verflossen war. + bedeutet mit Durchleiten von Stickoxyd.

Der Mittelwert der fünf letzten Messungen ist

$$\text{EK} = 0,596 \text{ Volt.}$$

Die Zusammensetzung wurde sowohl titrimetrisch bestimmt, als auch rechnerisch aus der Gleichgewichtskonstanten ermittelt. Für $P_{\text{NO}} = 0,944 \text{ Atm.}$ ergibt sich $(\text{HNO}_2) = 0,150^1$; [titrimetrisch 0,146] $(\text{HNO}_3) = 0,450$; $f = 0,740$. Die Diffusionspotentiale sind $\pi_1 = +0,0088$; $\pi_2 = -0,0238$ nach der Formel von HENDERSSON gerechnet. Das Potential der 1 n-Kalomelektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode ist 0,282 Volt. Für das Normalpotential ergibt sich:

$$E_0 = \text{EK} - 0,0591 \log \frac{(\text{NO}_3) \cdot f \cdot P_{\text{NO}}}{[\text{NO}_2]^2} = 0,492 \text{ Volt.}$$

Bei der Ausgangskonzentration von 1 n-Salpetersäure ergaben die Messungen:

Z_1	EK
30'	0,6257
60'	0,6192
75'	0,6189

¹⁾ Die berechneten Werte sind gegen die in der Dissertation (H. BODE, Kiel, 1928) angegebenen neu berechnet, da die mit den neuen Werten der Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure berechneten Gleichgewichtskonstante benutzt und als Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure der aus den Messungen von A. KLEMENC u. E. HAYEK, Monatsh. 53/54 (1929), 407, interpolierte Wert von $5,6 \cdot 10^{-4}$ gewählt wurde.

Der Mittelwert der beiden letzten ist $EK = 0,619$. Die Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung ist:

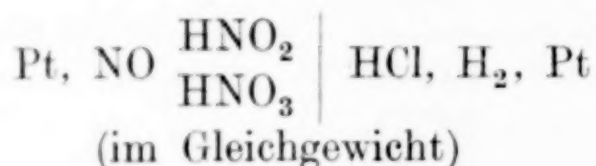
$$P_{NO} = 0,961; \quad (HNO_2) = 0,237; \quad (HNO_3) = 0,921; \quad f = 0,709.$$

Die Diffusionspotentiale sind:

$$\pi_1 = + 0,0088; \quad \pi_2 = - 0,0370$$

$$E_0 = 0,504 \text{ Volt.}$$

Um auch die letzte Unsicherheit, die Berechnung des Diffusionspotentials, die auch für die langsame Änderung der gemessenen EK in Betracht kommen können, zu beseitigen, wurden folgende Ketten gemessen:



Hierbei ist die Konzentration der Salzsäure und Salpetersäure gleich gewählt. Wegen der fast gleichen Wanderungsgeschwindigkeit der NO_3' - und Cl' -Ionen ist das Diffusionspotential fast gleich 0.

Geht man von 0,5 n-Salpetersäure aus, so erhält man die Werte

Z_1	Z_2	EK	Z_1	Z_2	EK
45,	3'	0,9376	60'	1'	0,9360
	6'	0,9379		10'	0,9367
	8'	0,9379		15'+	0,9362
	10'+	0,9374		18'+	0,9365
	12'+	0,9374	75'	1'	0,9365

Der Mittelwert ist $EK = 0,936$. Die Umrechnung auf Normalwasserstoff ergibt $EK = 0,912$ Volt (der Aktivitätskoeffizient der n/2-HCl ist $f = 0,760$, $p_{H_2} = 748$ mm). Die Konzentration der Lösung ist

$$P_{NO} = 0,910; \quad (HNO_2) = 0,146; \quad (HNO_3) = 0,451; \quad f = 0,739.$$

$$E_0 = 0,515.$$

Für 1 n-Salpetersäure ergibt sich:

Z_1	EK
45'	0,9487
60'	0,9490
Mittelwert $EK = 0,949$.	

Die Umrechnung auf Normalwasserstoffion ergibt $-0,005$; $EK = 0,944$. Die Konzentrationen sind:

$$P_{NO} = 0,938; \quad (HNO_2) = 0,234; \quad (HNO_3) = 0,520; \quad f = 0,709.$$

$$E_0 = 0,520 \text{ Volt.}$$

Für 0,25 n-Salpetersäure ergibt sich:

Z_1	EK	Z_1	EK
60'	0,9297	90'	0,9254
75'	0,9267	105'	0,9264

Mittelwert EK = 0,926.

Die Umrechnung auf Normalwasserstoffion ergibt $-0,042$; EK = 0,884. Die Konzentrationen sind:

$$P_{\text{NO}} = 0,930; \quad (\text{HNO}_2) = 0,096; \quad (\text{HNO}_3) = 0,218; \quad f = 0,79.$$

$$E_0 = 0,517 \text{ Volt.}$$

Die Zusammenstellung (vgl. Tabelle 1) zeigt, daß die Normalpotentiale bei den verschiedenen Gleichgewichtslösungen sehr gut übereinstimmen, so daß man wohl mit Recht annehmen darf, daß der Vorgang $\text{NO}_3' + \text{NO} = 2\text{NO}_2' + \oplus$ das Normalpotential $0,517 \pm 0,003$ Volt hat.

Tabelle 1

Anfangskonzentr. der HNO_3	E_0
1,00	0,520
0,50	0,515
0,25	0,517

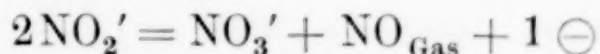
KLEMENC und HAYEK finden für das Normalpotential

$$E_{012,5} = 0,531 \pm 0,002 \text{ Volt,} \quad E_{30}^0 = 0,521 \pm 0,002 \text{ Volt,}$$

woraus sich für 25° der Wert berechnet: $E_{25} = 0,524 \pm 0,002$ Volt.

Ob der Unterschied zwischen diesen beiden Werten reell ist oder nur darauf beruht, daß KLEMENC seine Werte auf andere Einheiten bezieht (Mol/1000 g statt Mol/Lit.) oder durch die Anwesenheit von Platin bei den Messungen von KLEMENC bedingt ist, sei nicht entschieden, da die Differenz tatsächlich nur gering ist.

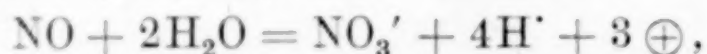
Es sei aber auf eine Bemerkung von KLEMENC und HAYEK hingewiesen.¹⁾ Es heißt: „Damit ist endgültig entschieden, daß der von PICK zuerst aufgezeigte Vorgang



es ist, auf den die unangreifbare Elektrode in dem Gleichgewichtssystem $\text{HNO}_3\text{-HNO}_2\text{-NO}$ anspricht.“ Das trifft nicht zu, vielmehr ist dadurch festgestellt, daß der obige Vorgang das Normalpotential

¹⁾ Vgl. auch H. PICK, Z. Elektrochem. **27** (1922), 369; **28** (1922), 56; A. KLEMENC, Z. Elektrochem. **27** (1922), 110; **28** (1922), 55.

von 0,517 Volt hat. Legt man der Kette einen anderen elektrochemischen, möglichen Vorgang zugrunde, wie etwa



so läßt sich aus den obigen Daten auch hierfür das Normalpotential berechnen, da ja in den betreffenden Gleichgewichtssystemen alle Stoffe im Gleichgewicht sind. Aus meinen Konzentrationsangaben und Potentialmessungen erhalte ich für den letztgenannten Vorgang die Werte $E_0' = 0,958; 0,961; 0,959$; als Mittelwert 0,960. Aus einigen entsprechenden Daten von KLEMENC und HAYEK ergibt sich für diesen Vorgang bei 30° (Versuche Nr. 77, 70 und 46):

$$E_0 = 0,966; 0,969; 0,970,$$

so daß die Konstanz dieses Normalpotentials auch für diesen Vorgang gegeben ist.

Aus Messungen von elektromotorischen Kräften an dem Gleichgewichtssystem $\text{HNO}_3\text{-HNO}_2\text{-NO}$ wird das Normalpotential des Vorganges $\text{NO} + \text{NO}_3' = 2\text{NO}_2' + 1 \oplus$ zu $0,517 \pm 0,003$ Volt ermittelt und das des Vorganges $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3' + 4\text{H}' + 3 \oplus$ zu 0,960 Volt.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. PREUNER †.

Kiel, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1930.

Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte. IX.**Über das Atomgewicht des Schwefels****Synthese des Schwefelsilbers**

Von O. HÖNIGSCHMID und R. SACHTLEBEN

Mit einer Figur im Text

In unserer letzten Mitteilung über das Atomgewicht des Silbers¹⁾ kündigten wir eine Versuchsreihe über die Bestimmung der Verhältnisse $2\text{Ag}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{Ag}_2\text{SO}_4$ an, durch welche weiteres Material zur Beantwortung der Frage nach dem fundamentalen Verhältnis Silber:Sauerstoff erbracht werden soll.

Den ersten Teil dieser Untersuchung brachten wir inzwischen zum Abschluß, indem wir das Verhältnis $2\text{Ag}:\text{Ag}_2\text{S}$ durch die Synthese des Schwefelsilbers feststellten. Im folgenden berichten wir über diese Bestimmung, welche für sich genommen eine Revision Atomgewichts von Schwefel bezogen auf die Silberbasis darstellt. Nach Abschluß der vollständigen Untersuchungsreihe werden wir im Besitz jener Daten sein, welche zum direkten Vergleich der Atomgewichte, sowohl des Silbers wie auch des Schwefels mit der Sauerstoffbasis erforderlich sind.

Die erste quantitative Synthese des Silbersulfids wurde von DUMAS mit unzulänglichen Mitteln ausgeführt und von STAS in viel vollkommenerer Weise wiederholt. Leider war, wie RICHARDS zeigen konnte, STAS' Silber nicht ganz rein, so daß der auf diesem Wege ermittelte Atomgewichtswert heute nur mehr historisches Interesse besitzt. Wir werden auf diese Untersuchung noch später zurückkommen und zeigen, daß das von STAS zur Wägung gebrachte Silbersulfid wohl kaum die beiden Elemente in genau stöchiometrischem Verhältnis enthalten haben kann, vielmehr, seiner Arbeitsweise nach zu urteilen, bereits partiell dissoziiert gewesen sein muß.

Das gleiche Verhältnis, jedoch durch Reduktion des Schwefelsilbers im Wasserstoffstrom bestimmte COOKE²⁾ mit sehr zweifel-

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID u. R. SACHTLEBEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **178** (1929), 1.

²⁾ J. P. COOKE, Proc. Am. Acad. **13** (1878), 50.

haftem Erfolg. Sein Atomgewichtswert $S = 32,12$ ist ganz unwahrscheinlich hoch und sicher falsch. Sein Sulfid war gewiß nicht definiert und für die Reinheit des erhaltenen Silbers fehlt jeder Beweis; nach unseren Erfahrungen ist es ganz ausgeschlossen, daß er in der beschriebenen Weise die Reduktion quantitativ zu Ende führen konnte.

Für die Entscheidung der Frage nach dem wahren Atomgewicht des Schwefels können diese älteren Untersuchungen nicht in Betracht gezogen werden. Wir verfügen jedoch über einige moderne Schwefelwerte, welche teils nach den klassischen chemisch-gravimetrischen, teils nach physikalisch-chemischen Methoden ermittelt wurden und die im Nachfolgenden kurz besprochen werden sollen.

RICHARDS und JONES¹⁾ ermittelten das Verhältnis $\text{Ag}_2\text{SO}_4:2\text{AgCl}$ wodurch der Schwefel indirekt mit Hilfe von zwei Zwischengliedern auf die Sauerstoffbasis bezogen wird. Da aber das zur Berechnung notwendige Verhältnis $\text{Ag}:\text{Cl}$, und damit auch die Atomgewichte dieser beiden Elemente heute sehr genau bekannt sind, so sollte die Untersuchung, wenn einwandfrei durchgeführt, ein zuverlässiges Resultat geben, und der aus dem genannten Verhältnis errechnete Wert $S = 32,068$ der Wahrheit nahekommen.

Anders steht es mit einer zweiten Untersuchung von RICHARDS, die er mit HOOVER²⁾ ausgeführt hat und in welcher Natriumcarbonat einerseits nach Umwandlung in Bromid mit Silber gemessen und andererseits in Natriumsulfat verwandelt wurde. Hier handelte es sich also zunächst darum, das Molekulargewicht von reinem, wasserfreiem Natriumcarbonat zu bestimmen, was durch genaue Titration des Carbonats mit Bromwasserstoffsäure und Messung des erhaltenen Bromids mit Silber erreicht wurde. Eine neue Probe der Soda wurde sodann mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt und dieses gewogen.

Hier wird das Atomgewicht des Schwefels in sehr indirekter Weise zur Silberbasis in Beziehung gebracht, da es aus den drei unabhängigen Verhältnissen $\text{Na}_2\text{CO}_3:2\text{NaBr}:2\text{Ag}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4$ errechnet werden muß, wofür die Atomgewichte der Bezugselemente Na und Ag benötigt werden. Nimmt man hierfür die Werte $\text{Na} = 22,997$ und $\text{Ag} = 107,880$, so findet man aus den Verhältniszahlen von RICHARDS und HOOVER für Schwefel $S = 32,056$. Die Mängel, die allen derartig indirekten Methoden anhaften, lassen Zweifel an der Zuverlässigkeit dieses Wertes offen.

¹⁾ TH. W. RICHARDS u. GR. JONES, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 72.

²⁾ TH. W. RICHARDS u. C. R. HOOVER, Journ. Am. Chem. Soc. **37**, I (1915), 108.

SCHEUER¹⁾ führte eine Synthese von Silbersulfat aus, indem er von einer gewogenen Menge Silber ausging, dieses in Schwefelsäure löste und das gebildete Sulfat sowie auch das entwickelte Schwefeldioxyd zur Wägung brachte. Weiter verwandelte er das Sulfat durch Erhitzen im HCl-Strom in das Chlorid und hatte somit drei Verhältnisse zur Verfügung, aus denen er das Atomgewicht des Schwefels berechnen konnte. MOLES²⁾ hat seine Resultate einer Neuberechnung unterzogen und gelangt zu folgenden Werten:

aus 2 Ag:Ag ₂ SO ₄	S = 32,063
„ 2 Ag:SO ₂	S = 32,065
„ 2 AgCl:Ag ₂ SO ₄	S = 32,060
Mittel	S = 32,063

Der erste und dritte Wert basiert auf der Wägung des Silbersulfats, wobei die Voraussetzung gemacht wird, daß dieses als vollkommen definiertes Salz, das Base und Säure in genau stöchiometrischem Verhältnis enthält, vorlag. Hier liegt aber die Schwierigkeit dieser Methode und auch derjenigen von RICHARDS und JONES. Uns ist es bei ähnlichen Versuchen bisher nicht gelungen geschmolzenes Silbersulfat zur sicheren Gewichtskonstanz zu bringen, und wir können nur die Experimentierkunst SCHEUER's bewundern, dem es gelang, die Gewichtskonstanz sowohl beim Schmelzen des Sulfats im Luftstrom, als auch bei Wiederholung der Schmelzoperation im Vakuum sicher zu erreichen. Das Salz dissoziiert schon bei seinem Schmelzpunkt und ist nach dem Abkühlen dann gelblich gefärbt. Will man es farblos erhalten, so muß man in Gegenwart von gasförmigem SO₃ arbeiten. Nun löst sich dieses in geschmolzenem Silbersulfat sehr leicht auf und wird dann bei weiterem Erhitzen im reinen Luftstrom wieder abgegeben. Die Tatsache, daß Schmelz- und Dissoziationstemperatur des normalen Silbersulfats so nahe beisammenliegen, macht es schwierig, wenn nicht unmöglich, in reproduzierbarer Weise gerade im richtigen Moment den Schmelzprozeß zu unterbrechen.

Diese Bedenken, die für SCHEUER's Bestimmungen von grundlegender Bedeutung sind, erscheinen geeignet, das Vertrauen in seine so gut übereinstimmenden Werte zu erschüttern, gelten aber auch für die Untersuchung von RICHARDS und JONES.

BURT und USHER³⁾ bestimmten das Verhältnis von Schwefel zu Stickstoff, indem sie eine gewogene Menge von Schwefelstickstoff

¹⁾ O. SCHEUER, Sitzber. Wien **123** (1914), IIa I.

²⁾ E. MOLES, Rec. trav. chim. P.-B. **48** (1929), 864.

³⁾ F. P. BURT u. F. L. USHER, Proc. Roy. Soc. A **85** (1911), 82.

thermisch zersetzten und das Volumen des hierbei in Freiheit gesetzten Stickstoffs ermittelten. Unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen, die dem Verfahren anhaften, finden sie für $N = 14,008$ das Atomgewicht des Schwefels zu $S = 32,065$.

Die modernen gasvolumetrischen Verfahren, basierend auf der Dichtebestimmung von Schwefeldioxyd, haben erhebliches Material zur Ermittlung des Schwefelatomgewichts beigebracht, welches eine dringend notwendige Sichtung und Neuberechnung durch MOLES¹⁾ erfahren hat. Unter Berücksichtigung der Adsorption von SO_2 durch das Glas berechnet er als Mittel aller vorliegenden Dichtebestimmungen von SO_2 für das Atomgewicht des Schwefels den Wert $S = 32,061$.

Für die Festlegung des Schwefelatomgewichts kommen zur Zeit demnach folgende moderne Werte in Betracht:

RICHARDS u. JONES 1907; $Ag_2SO_4:2AgCl$	32,068
BURT u. USHER 1911; $N_4S_4:4S$	32,065
SCHUEER 1914; $2Ag:Ag_2SO_4$	32,063
SCHUEER 1914; $2Ag:SO_2$	32,065
SCHUEER 1914; $Ag_2SO_4:2AgCl$	32,060
RICHARDS u. HOOVER 1915; $Na_2CO_3:Na_2SO_4$;	} 32,056
$Na_2CO_3:2NaBr:2Ag$	
MOLES (Neuberechnungen der Dichte von SO_2)	32,061
<hr/> 32,062 \pm 0,003	

Dieser Mittelwert, der das wahrscheinlichste Atomgewicht des Schwefels vorstellt, ist aus Einzelwerten gebildet, welche um mehr als eine Einheit der zweiten Dezimalen auseinanderliegen, weshalb die dritte Dezimale als ganz unsicher erscheinen muß. Der in die Deutsche Atomgewichtstabelle aufgenommene Schwefelwert $S = 32,06$ ist demnach mit einer Unsicherheit von etwa $\frac{1}{3000}$ behaftet, die weit über die Fehlergrenzen moderner Atomgewichtsbestimmungen hinausgeht.

Eine größere Genauigkeit und Zuverlässigkeit ist nur von Bestimmungen zu erwarten, bei welchen Zwischenglieder vermieden, und die Schwefelwerte direkt mit Sauerstoff oder Silber verglichen werden. RICHARDS hatte bereits 1907 eine Synthese des Schwefelsilbers in Aussicht gestellt, durch welche das Verhältnis $2Ag:S$ festgelegt werden sollte, doch obwohl er seither durch seine Natriumcarbonat-Natriumsulfatumwandlung auf diese Atomgewichtsfrage zurückkam, hat er diesen Plan nicht ausgeführt.

Wie schon DUMAS und STAS gezeigt haben, erfolgt die Vereinigung von Silber und Schwefel bei entsprechender Temperatur leicht und glatt, so daß die quantitative Synthese des Silbersulfids aus den Elementen keine Schwierigkeiten bereiten sollte, wenn man von reinstem

¹⁾ E. MOLES, Rec. trav. chim. P. B. 48 (1929), 864.

Material ausgeht und ferner die Temperaturgrenzen festlegen kann, innerhalb welcher die umkehrbare Reaktion $2\text{Ag} + \text{S} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}$ quantitativ in dem gewollten Sinne verläuft. Die Unbeständigkeit des Silbersulfids bei höherer Temperatur war es auch, die unsere Untersuchung erschwerte und die wohl schon frühere Forscher von der Bestimmung dieses fundamentalen Verhältnisses abgeschreckt haben mag.

Wir sind überzeugt, die Bedingungen für den quantitativen Verlauf der Synthese ermittelt und das zur Untersuchung stehende Verhältnis $2\text{Ag}:\text{S}$ in zuverlässiger Weise festgelegt zu haben.

Arbeitsprogramm

Zur Durchführung der Synthese leiteten wir über gewogenes Silber bei höherer Temperatur im Stickstoffstrome reinen Schwefeldampf. Das gebildete Sulfid wurde gewogen und aus den so ermittelten einander entsprechenden Gewichtsmengen von Sulfid und Silber das Verhältnis $\text{Ag}_2\text{S}:2\text{Ag}$ berechnet.

Während wir für die Darstellung reinsten Silbers über die internationalen, oft beschriebenen Standardmethoden verfügten, lagen keine zuverlässigen Angaben über die Gewinnung reinsten Schwefels vor. Die vorgeschlagenen Destillations-, Umkristallisations- und Extraktionsmethoden erwiesen sich als ungenügend. Über die von uns benutzte Methode zur Reindarstellung des Schwefels berichten wir im präparativen Teil.

In einem weiteren Teil berichten wir über unsere Vorversuche, welche sich auf die Darstellung und Beständigkeit des Schwefelsilbers sowie auf seine Reduktion durch Wasserstoff erstreckten. Das Sulfid zeigt eine anormale Dissoziation schon weit unterhalb seines Schmelzpunktes, welche früheren Autoren entgangen zu sein scheint. Unter Berücksichtigung dieser Erscheinung wurden die weiterhin geschilderten Hauptversuche durchgeführt, deren Messungsergebnisse im letzten Abschnitt mitgeteilt werden.

Präparativer Teil

Darstellung der reinen Materialien

Silber. Als Ausgangsmaterial diente uns das chemisch reinste Feinsilber der Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt, das in reiner Salpetersäure gelöst und als Nitrat dreimal umkristallisiert, d. h. aus gesättigter wäßriger Lösung mit reinster konzentrierter Salpetersäure gefällt wurde. Das reine Nitrat wurde mit Ammon-

formiat, das aus destillierter reiner Ameisensäure und ebenso gereinigtem Ammoniak hergestellt war, zu Metall reduziert, dieses ammoniakfrei gewaschen, getrocknet und schließlich auf einer Unterlage von reinstem Marmorkalk mit dem Gebläse zu großen Reguli geschmolzen. Es folgte eine elektrolytische Reinigung, wobei diese Reguli anodisch gelöst und auf einem als Kathode dienenden Feinsilberdraht als Metall in kristallinischer Form wieder abgeschieden wurden. Der Elektrolyt, eine saure Silbernitratlösung, wurde durch Auflösen eines der großen Reguli in reiner Salpetersäure hergestellt. Während der Elektrolyse wurde eine Elektrodenspannung von 1,34 Volt streng konstant gehalten. Die abgeschiedenen Silberkristalle wurden von Zeit zu Zeit aus dem Bade mit einer Glasgabel herausgenommen und nach sorgfältigem Waschen und Trocknen auf Kalkschiffchen im Wasserstoffstrom zu Reguli von je etwa 1 g geschmolzen, diese mit Salpetersäure geätzt, gewaschen und bei 300° getrocknet. Aufbewahrt wurde das reine Silber in geschliffenen Petrischalen im Exsikkator über Ätzkali.

Schwefel. Die Herstellung von chemisch reinem, ohne Rückstand flüchtigem Schwefel bereitet einige Schwierigkeiten. Der reinste kristallisierte Schwefel des Handels hinterläßt immer bei der Destillation einen schwarzen Rückstand, der nach v. HASSLINGER¹⁾ Fe, C und S enthält. Die Verunreinigung ist aber zum Teil mit dem Schwefeldampf flüchtig, so daß bei Wiederholung der Destillation ein gleicher Rückstand, wenn auch diesmal in geringerer Menge zu beobachten ist. Erst nach mehrmaliger Destillation unter vermindertem Druck erhält man einen praktisch rückstandsfrei flüchtigen Schwefel. Eine Zeitersparnis läßt sich hierbei dadurch erzielen, daß man den Schwefel vor der ersten Destillation längere Zeit unter Rückfluß im Kochen erhält, wobei sich die Hauptmenge des schwarzen Rückstandes ausscheidet, so daß man mit einer geringeren Zahl von Destillationen zum gleichen Ziel gelangt.

Diese Erfahrungen, die uns nicht die Garantie zu bieten schienen, daß auf dem geschilderten Wege ein wirklich reiner Schwefel zu erhalten ist, veranlaßten uns auf die umständliche Reinigung des käuflichen kristallisierten Materials zu verzichten, und wir zogen es vor den Schwefel durch Zersetzung von reinem Thiosulfat mit Schwefelsäure zu gewinnen. Reinstes käufliches Natriumthiosulfat wurde in verdünnter Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und bis zum

¹⁾ R. v. HASSLINGER, Monh. 24 (1903), 729.

Zusammensintern des abgeschiedenen Schwefels gekocht, dieser abfiltriert, zweimal mit Wasser ausgekocht und geschmolzen.

Der so erhaltene Schwefel wurde noch zweimal im Wasserstrahlvakuum destilliert, unter Benutzung eines Fraktionierkolbens nach ANSCHÜTZ (Schwertkolben) dessen Kolbenhals nach Beschickung zugeschmolzen wurde, so daß Stopfen vermieden waren. Das zweite Destillat erwies sich bei ganz langsamer Verdampfung im Stickstoffstrom bei etwa 150° als rückstandslos flüchtig. Dieser Schwefel wurde bei allen im folgenden beschriebenen Synthesen verwendet.

Stickstoff. Da die Synthesen des Schwefelsilbers im Stickstoffstrom ausgeführt werden mußten, war es infolge der Empfindlichkeit des Sulfids gegen Sauerstoff sehr wichtig jede Spur dieses Gases auszuschließen. Dies glaubten wir am sichersten dadurch zu erreichen, daß wir den in üblicher Weise vorgereinigten Stickstoff durch ein Hartglasrohr leiteten, das dicht mit reinem Schwefelsilber vollgefüllt war und elektrisch auf 400° erhitzt wurde.

Als Ausgangsmaterial diente uns besonders reiner komprimierter Stickstoff, den wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Herrn Dr. POLLITZER von der Linde-Eismaschinen-Ges. verdanken. Dieser Stickstoff enthielt nach den Laboratoriumsanalysen des genannten Werkes weniger als 0,01% O₂. Das dem Stahlzylinder entnommene Gas passierte zunächst eine Waschflasche mit konz. H₂SO₄, dann ein elektrisch auf 400° geheiztes Hartglasrohr mit Kupfernetzspiralen, die auch nach mehrtägiger, je 8—10stündiger Benutzung nur ganz geringe Oxydation zeigten. Hinter dem Kupferofen war das mit Schwefelsilber beschickte und auf 400° erhitzte Hartglasrohr eingeschaltet. Bei dieser Temperatur reagiert das Sulfid deutlich mit Sauerstoff, so daß wir wohl annehmen konnten, daß jede Spur desselben hier dem Stickstoff entzogen wurde, zumal während der Synthese die Reaktionstemperatur niemals über 300° hinaus gesteigert werden durfte.

Waage und Gewichte

Wir benutzten eine analytische Waage von Kaiser & Sievers in Hamburg mit Mikroskopablesung, die eine Empfindlichkeit von 0,01 mg besitzt und nur für diese Untersuchung reserviert war. Ein Teilstrich der im Mikroskop abgelesenen schwingenden Skala entspricht $\frac{1}{100}$ mg und eine Kerbe des Reiterlineals bei Benutzung von 5-mg-Reitern $\frac{1}{10}$ mg. Alle Wägungen waren innerhalb höchstens eines Hundertstel Milligramms absolut sicher reproduzierbar, wenn für Temperaturkonstanz im Wägezimmer Sorge getragen wurde. Der Präzisions-

gewichtssatz von A. RUEPRECHT in Wien bestand aus massivem Bergkristall, die Bruchgramme aus Platin. Die Gewichte waren nach RICHARDS geeicht. Alle Wägungen wurden mit Gegengewichten als Doppelwägung unter Vertauschen der Waagschalen ausgeführt und auf das Vakuum korrigiert. Eine Synthese wurde als Vakuumwägung durchgeführt und die Substanzen in evakuierten Wägegläsern nach der bereits früher geschilderten Methode¹⁾ gewogen.

Für die Auftriebskorrekturen wurde im Wägezimmer an Präzisionsinstrumenten Temperatur, Feuchtigkeit und Druck der Luft abgelesen und aus diesen Daten die bei der Wägung jeweils herrschende Luftdichte berechnet. Folgende spezifischen Gewichte wurden der Rechnung zugrunde gelegt:

Quarz	2,65
Silber	10,5
Ag ₂ S	7,2

Letztere Größe wurde im Pyknometer nach GAY-LUSSAC bei 25° bestimmt, wobei wir folgende Werte beobachteten:

Gewicht		Dichte	
des Ag ₂ S	d. verdrängten H ₂ O	von Wasser	von Ag ₂ S
9,1746	1,2725	0,99707	7,19
8,4303	1,1680	0,99707	7,20

Vorversuche über Darstellung und Beständigkeit des Silbersulfids

Wird regulinisches Silber im Schwefeldampf erhitzt, so verbindet es sich sehr leicht mit letzterem zu Silbersulfid. Der Silberregulus bedeckt sich zunächst mit einer schwarzen Sulfidhaut, und aus dieser wachsen rasch haarförmige Kristalle, welche der Oberfläche des Regulus ein samtartiges Aussehen verleihen. Das metallische Silber wandert rasch dem Schwefeldampf entgegen, so daß die Kristallhaare immer stärker werden, und zum Schluß das entstandene Kristallgebilde an der Auflagefläche ausgehöhlt erscheint.

Leitet man bei 200° den Schwefeldampf in nur geringer Konzentration mit Stickstoff gemischt über das Silber, so wachsen sehr lange und dünne Kristallnadeln dem Gasstrom entgegen. Diese verfilzen sich alsbald zu einem dichten Pfropf, welcher das noch unveränderte Silber im rückwärtigen Teil des Apparates gegen den Gasstrom absperrt.

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID u. R. SACHTLEBEN, l. c.

Sorgt man für hinreichend hohe Konzentration des Schwefeldampfes im Stickstoffstrom, dann sind die entstehenden Sulfidkristalle kürzer und von derberer Beschaffenheit. In der durchsichtigen Quarzapparatur kann man bis kurz vor Beendigung der Schwefelung noch unverändertes Silber an der Auflagefläche wahrnehmen; sein Verschwinden zeigt die Beendigung der Reaktion an.

Während so die Synthese von etwa 10 g Sulfid in wenigen Stunden mit elementarem Schwefel bei 200° durchführbar ist, erfordert sie bei Anwendung von Schwefelwasserstoff, wie unsere Versuche zeigten, eine Temperatur von 600°, bei welcher der Schwefelwasserstoff bereits starke Dissoziation erleidet. Merkwürdigerweise entstehen hierbei keine Kristallnadeln; die Metallreguli bewahren vielmehr bei der Schwefelung ihre ursprüngliche Gestalt, vergrößern aber beträchtlich ihr Volumen und erscheinen von der Auflagefläche her ausgehöhlt.

Gegenüber der Verwendung des Schwefelwasserstoffes geben wir der Synthese aus den Elementen den Vorzug, weil diese bei bedeutend niedrigerer Temperatur durchführbar ist, was uns angesichts der geringen Beständigkeit des Silbersulfids bei höherer Temperatur von grundlegender Bedeutung erscheint.

Bei der Synthese mit elementarem Schwefel gelang es unschwer, die Operation so zu leiten, daß sie vollständig quantitativ verläuft. Dagegen fanden wir erst im Verlauf längerer Vorarbeiten die Bedingungen auf, unter welchen das Silbersulfid definiert zur Wägung gebracht werden kann.

Nach beendeter Schwefelung muß das gebildete Sulfid zur Vertreibung etwa vorhandenen überschüssigen Schwefels noch eine Zeit lang im reinen Stickstoffstrom erhitzt werden. Bei 300° stellt sich innerhalb 1 Stunde sichere Gewichtskonstanz ein; bei weiterem Erhitzen auf die gleiche Temperatur ist keine merkliche Gewichtsänderung zu beobachten. Wird hierauf das bei 300° gewichtskonstante Sulfid auf 400° erhitzt, so sublimiert Schwefel ab, der sich im kalten Teil des Reaktionsrohres aus Quarz als deutlich sichtbares Sublimat kondensiert. Nach alsbaldigem Vertreiben dieses Sublimats beobachtet man bei weiterem Erhitzen auf die gleiche Temperatur neue, wenn auch rasch schwächer werdende Kondensate von Schwefel. Nach 1—2 Stunden hört die Schwefelabgabe vollständig auf, und das Sulfid gelangt praktisch zur Gewichtskonstanz. Diese Erscheinung wiederholt sich bei jeder Temperatursteigerung um etwa 50° in meßbar zu verfolgender Weise bis nahe zum Schmelzpunkt. Erst oberhalb desselben tritt das Bild einer normalen Dissoziation auf, indem große

Mengen Schwefel bei gleichbleibender Temperatur kontinuierlich abgegeben werden. Über die quantitativen Verhältnisse unterrichtet der folgende Wägebuchauszug:

Erh.-Dauer	Temp. in Grad	Ag ₂ S im Vak.	At.-Gew. v. S
gew. konstant	300	11,02489	32,0669
80' in N ₂	400	11,02461	
2 Std. in N ₂	430	11,02449	
2 " " "	450	11,02440	
2 " " "	450	11,02429	} 32,053
2 " " "	450	11,02430	
2 " " "	450	11,02428	
9 " " "	500	11,02364	
3 1/2 " " "	550	11,02362	32,038
bei 300° wieder aufgeschwefelt:			
1 Std. in N ₂	300	11,02489	32,0669
2 " " "	300	11,02491	

Wir führten in der Tabelle auch die Atomgewichtswerte an, welche sich aus dem bei den verschiedenen Temperaturen gewichtskonstanten Sulfid errechnen würden, um zu zeigen, wie empfindlich das untersuchte Verhältnis ist. Der Angelpunkt der Untersuchung ist demnach die Frage, ob es überhaupt möglich ist bei irgendeiner Temperatur das Sulfid in definierter Form zur Gewichtskonstanz zu bringen.

Moderne Präzisionsbestimmungen an Schwefelsilber wurden zuletzt durch TUBANDT und Mitarbeiter¹⁾ ausgeführt, die zu ihren Leitfähigkeitsbestimmungen ein genau stöchiometrisch zusammengesetztes Ag₂S verwenden mußten. Über dessen Darstellung finden wir die Angabe, daß ein Gemisch aus gefälltem Schwefelsilber und Schwefel durch Erhitzen bis nahe an den Schmelzpunkt ein stöchiometrisch zusammengesetztes Schwefelsilber liefert. Demnach sollte bei dieser hohen Behandlungstemperatur kein Schwefelverlust eintreten dürfen. Jedoch finden wir eine spätere Angabe TUBANDT's²⁾, daß er zur Erzielung genauer Messungen es nötig fand, das so dargestellte Schwefelsilber noch einer Elektrolyse zu unterwerfen. Die hierdurch erzielte Reinigung konnte wohl nur in der elektrolytischen Entfernung des freien Silbers bestehen, welches durch Dissoziation des Sulfids bei der hohen Vorbehandlungstemperatur entstanden war.

Diese anormale, ruckweise bei in Stufen steigender Temperatur stets von neuem einsetzende Dissoziation, welche bei gleichbleibender

¹⁾ C. TUBANDT, S. EGGERT u. G. SCHIBBE, Z. anorg. u. allg. Chem. **117** (1921), S. 16.

²⁾ C. TUBANDT u. H. REINHOLD, Z. anorg. u. allg. Chem. **160** (1927), 227.

Temperatur zum vollständigen Stillstand gelangt, erklärt G. TAMMANN¹⁾ durch den Platzwechsel der Schwefelatome, der bei einer bestimmten Temperatur einsetzt. Er sagt hierzu: „ Ag_2S verliert zwischen 200° und 300° zuerst von der Oberfläche unwägbare Mengen Schwefel, worauf dann die Verdampfung aufhört. Wenn die Temperatur des Beginns des Platzwechsels überschritten wird, so gelangen S-Atome wieder an die Oberfläche und der Verlust an Schwefel wird merklich.“ Aus dem Schmelzpunkt des Ag_2S von 845°C (absolut 1118) berechnet er die Temperatur des beginnenden Platzwechsels oder der inneren Diffusion zu: $(0,57 \cdot 1118) - 273 = 364^\circ \text{C}$, was mit unserem Befund gut übereinstimmt.

Demnach wäre zu erwarten, daß ein bei etwa 280° , d. h. weit unterhalb der Temperatur des beginnenden Platzwechsels zur Gewichtskonstanz gebrachtes Silbersulfid die beiden Elemente in stöchiometrischem Verhältnis enthalten sollte, vorausgesetzt, daß es gelingt überschüssigen Schwefel vollständig zu verflüchtigen, selbst dann, wenn er etwa in Form eines Polysulfids gebunden wäre.

Infolge dieser anormalen Verhältnisse bei der Dissoziation des Silbersulfids ließ sich die wichtige Frage, innerhalb welcher Temperaturgrenzen es stabil und definiert ist, nur indirekt beantworten. So konnten wir zeigen, daß ein bei 200° dargestelltes Sulfid vollständig gewichtskonstant blieb, gleichgültig ob wir die Schlußbehandlung des fertigen Sulfids durch Erhitzen in sauerstofffreiem Stickstoffstrom während etwa 1 Stunde bei 200° , 250° oder nahezu 300° ausführten. Dagegen zeigte sich bei 330° bereits deutliche Gewichtsabnahme, die wir als beginnende Dissoziation deuten müssen.

Die andere Möglichkeit, daß absorbiertes, überschüssiger Schwefel erst bei dieser höheren Temperatur abgegeben wird, müssen wir deshalb ausschließen, weil wir bei erneutem Aufschwefeln eines partiell zersetzten Sulfids zu genau dem gleichen Ausgangsgewicht gelangten. Hierbei war es gleichgültig, ob die Zersetzung mehr oder minder weit getrieben war. Wir haben auch das durch fast quantitative Reduktion des Sulfids erhaltene Metall, das jetzt in der Form der Sulfidkristalle vorlag, neuerlich wieder ins Sulfid zurückverwandelt, indem wir es ebenso wie das regulinische Silber aufschwefelten. Auch hierbei gelangten wir stets zu dem genau gleichen Sulfidgewicht innerhalb der Wägefehlergrenzen, wie es die erste Schwefelung geliefert hatte. Dabei änderte sich wesentlich die äußere Gestalt des Sulfids; es erschien

¹⁾ Diskussionsbemerkung G. TAMMANN, Z. Elektrochem. 1930, 690.

nach der zweiten Schwefelung bedeutend kompakter. Es ist doch wohl kaum anzunehmen, daß trotz durchgreifender Änderung der Silberoberfläche in beiden Fällen genau die gleichen Mengen überschüssigen Schwefels, sei es durch Absorption, sei es durch Polysulfidbildung festgehalten werden konnten.

Bei einigen Versuchen ließen wir das frisch dargestellte Sulfid im Schwefeldampf erkalten, so daß sich etwas überschüssiger Schwefel darauf kondensierte. Beim darauffolgenden Erhitzen im reinen Stickstoffstrom wurde dieser Schwefel im Verlauf einer Stunde restlos abgegeben, und zwar in einem Temperaturbereich von 200° beginnend bis 300°. Der Schwefelüberschuß erschien im rückwärtigen, kalten Teil des Quarzrohres als Sublimat, und wir erhielten nach dieser Behandlung das erwartete Sulfidgewicht.

Alle diese Beobachtungen führen zu dem Schluß, daß das Schwefelsilber unterhalb 300° aus den Elementen dargestellt werden kann, daß es bei dieser Temperatur stabil ist, und überschüssiger Schwefel sicher abgegeben wird.

Als einzige Verunreinigung könnte ein so dargestelltes Sulfid okkludierten Stickstoff enthalten, welche Erscheinung BURT und USHER¹⁾ gelegentlich der Zersetzung von Schwefelstickstoff an Silber beobachtet zu haben glauben. Bei unserer letzten, als Vakuumwägung durchgeführten Synthese wurde das Schwefelsilber während 1 Stunde in einem Vakuum von $\frac{1}{10000}$ mm belassen, hierauf ins evakuierte Wägegias eingeschlossen und zur Wägung gebracht. Okkludierter Stickstoff hätte bei dieser Behandlung, wenigstens zum großen Teil, abgegeben werden müssen. Vakuum- und Luftgewicht stimmten vollständig überein; fühlbare Stickstoffokklusion findet also unter unseren Versuchsbedingungen nicht statt.

Vorversuche über die Reduktion des Silbersulfids

Es sollte auch versucht werden, das Verhältnis $\text{Ag}_2\text{S}:2\text{Ag}$ auf dem Wege der Analyse festzulegen, nämlich durch Reduktion des durch Synthese gewonnenen Silbersulfids mit Wasserstoff zu metallischem Silber. Eine Kontrolle für den quantitativen Verlauf der Reduktion wäre hier durch die für die Synthese verwendete Silbereinwaage gegeben, mit welcher die Silberauswaage der Reduktion vollkommen übereinstimmen muß.

Die Reduktion des Silbersulfids durch Wasserstoff geht auch bei einer oberhalb Rotglut liegenden Temperatur recht langsam vor sich.

¹⁾ F. P. BURT u. F. L. USHER, l. c.

Eine Zeitersparnis kann dadurch erzielt werden, daß das Sulfid zunächst bei 500° , d. h. weit unterhalb seines Schmelzpunktes, durch Erhitzen im Sauerstoff abgeröstet wird. Nach 5stündiger Erhitzungsdauer sind die letzten Spuren der Schwarzfärbung verschwunden und es resultiert ein Gemenge von Silber und Silbersulfat. Setzt man jetzt das Erhitzen im elektrolytisch dargestellten Wasserstoff fort, so wird das Sulfat unter Bildung von Schwefelsäure rasch reduziert und dann setzt auch die Reduktion der verbleibenden Sulfidspuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, die ganz allmählich abklingt, wie sich durch die Reaktion mit Bleipapier leicht feststellen läßt. Bei der Reduktion erleidet das Präparat äußerlich nur eine Farbänderung von Schwarzgrau in Silberweiß, sonst bleibt die Form der Kristallaggregate vollkommen unverändert.

Bei der quantitativen Durchführung der Reduktion ergaben sich einige Schwierigkeiten, welche die Brauchbarkeit der Methode zur Atomgewichtsbestimmung in Frage stellen.

Schon COOKE hatte gelegentlich der von ihm ausgeführten Reduktion von gefällttem Silbersulfid durch Wasserstoff beobachtet, daß das Silber schon unterhalb seines Schmelzpunktes verdampft, weshalb er seine Reduktion unterhalb Rotglut ausführt, und zwar, wie er meint, quantitativ. Tatsächlich besitzt das Silber schon bei etwa 750° eine merkliche Dampfspannung, die allerdings erst bei sehr langer Erhitzungsdauer zur Ausbildung eines sichtbaren Sublimats und zu gewichtsmäßig feststellbaren Silberverlusten führt. Bei 80stündiger Erhitzung des Silbers im Wasserstoff auf die angegebene Temperatur beobachteten wir in dem vollkommen durchsichtigen Quarzrohr ein ganz schwaches Sublimat, das sich in Salpetersäure löste und auf Grund nephelometrischer Vergleichsmessung 0,02 mg Ag enthielt. Bei 840° erscheint ein solches Sublimat entsprechend 0,015 mg Ag schon nach 16 Stunden.

Erfordert also einerseits die Rücksichtnahme auf die relativ hohe Dampfspannung des Silbers Einhaltung einer möglichst niedrigen Reduktionstemperatur, so verläuft andererseits die Reduktion selbst nach vorgehender Abröstung gegen Schluß der Reaktion selbst bei 720° so langsam, daß sie nach 210 Stunden noch nicht vollendet ist.

In der nachstehenden Tabelle geben wir das gesamte Zahlenmaterial von fünf Reduktionsversuchen.

Im Versuch 1 wurde zwar einmal bei einer Reduktionstemperatur von 840° das Ausgangsgewicht des Silbers innerhalb der Wägefehler erreicht, doch wurde gleichzeitig ein Sublimat von Silber beobachtet,

das 0,015 mg Ag entsprach. Es ist natürlich fraglich, ob das verdampfte Silber vollständig kondensiert wird oder ob ein Teil des Silberdampfes in die Vorlagen gelangt und so dem Nachweis entgeht.

Auch im Versuch 3 wurde das Ausgangsgewicht des Silbers erreicht, doch auch hier zeigte ein sichtbares Sublimat die beginnende Verdampfung des Silbers an. In allen übrigen Fällen war das Gewicht

Reduktion des Silbersulfids

Nr.	Ag im Vak.	Ag ₂ S im Vak.	Zeit Std.	Gas	Temp. Grad	Red. Ag im Vak.
1	8,28317	9,51424	5	O ₂	500	8,28374
			3	H ₂	780	
			6	H ₂	780	
			12	H ₂	780	8,28326
			3	H ₂	840	8,28326
	2. Schwefelung	9,51429	5	O ₂	500	8,28334
			3	H ₂	780	
			8	H ₂	840	
	3. Schwefelung	9,51424	6	H ₂	840	8,28328
			5	O ₂	500	8,28355
			3	H ₂	860	
			5	H ₂	850	8,28313
			6	H ₂	840	8,28315

Anm. Nach der dritten Reduktion deutliches Silbersublimat im Quarzrohr

2	10,43748	11,98871	5	O ₂	500	10,43787
			3	H ₂	780	
			7	H ₂	840	10,43771
			6	H ₂	840	10,43758
			8	H ₂	840	10,43759
	2. Schwefelung	11,98869				

Anm. Nach der Reduktion hauchdünnes Silbersublimat im Quarzrohr

3	7,21091	8,28265	5	O ₂	500	7,21107
			3	H ₂	780	
			6	H ₂	840	
			6	H ₂	840	7,21096
			6	H ₂	840	7,21087

Anm. Nach der Reduktion deutliches Silbersublimat im Quarzrohr

4	9,43411	nicht gewogen	8	O ₂	500	9,43459
			61	H ₂	720	
			16	H ₂	720	9,43446
			24	H ₂	720	9,43436
			24	H ₂	720	9,43428
			40	H ₂	720	9,43422
			45	H ₂	720	9,43421

Anm. Nach der Reduktion Silbersublimat im Quarzrohr

5	9,84440	11,30749	5	O ₂	500	9,84586
			19	H ₂	720	
			24	H ₂	720	9,84505
			40	H ₂	720	9,84479
			40	H ₂	720	9,84465

Anm. Sublimat von 80 Stunden bei 720° enthielt 0,02 mg Ag

des reduzierten Silbers um ein bis zwei Zehntelmilligramme schwerer als das der ursprünglichen Silbereinwaage.

Bei den Versuchen 1 und 2 wurde das reduzierte Silber noch ein- oder zweimal wiederum in Silbersulfid umgewandelt.

Diese Versuche zeigen, daß die letzten Spuren des Sulfidschwefels offenbar infolge Umhüllung durch das metallische Silber nur sehr langsam abgegeben werden, während die Reduktion der Hauptmenge innerhalb weniger Stunden gelingt. So wurden im Versuch 4 bei einer Erhitzungsdauer von 149 Stunden bei 720° ganz allmählich 0,38 mg S abgegeben, womit die Reaktion zum Stillstand gekommen zu sein schien, obwohl das durch Reduktion erhaltene Silber noch immer um 0,1 mg schwerer war als die ursprüngliche Silbereinwaage.

Wenn COOKE behauptet die Reduktion bei einer unter Rotglut liegenden Temperatur quantitativ durchgeführt zu haben, so wurde er zu dieser Meinung offenbar durch eine scheinbare Gewichtskonstanz verleitet, die nur durch die minimale Reaktionsgeschwindigkeit gegen Schluß der Reaktion vorgetäuscht wird. Einen anderen Beweis für die Beendigung der Reduktion und damit für die Reinheit des erhaltenen Silbers hatte er nicht.

Auf Grund der Ergebnisse der beschriebenen Vorversuche erscheint uns diese Methode der Reduktion des Schwefelsilbers als wenig geeignet zur genauen Bestimmung des gesuchten Verhältnisses von Schwefel zu Silber. Wir beschränkten uns deshalb auf die quantitative Durchführung der direkten Synthese des Silbersulfids aus den beiden Elementen, die im Nachstehenden beschrieben wird.

Die Hauptversuche; Synthese des Silbersulfids

Wir benutzten zur Ausführung der Synthesen den einfachen Einfüllapparat von RICHARDS, welcher unter dem Namen „bottling apparatus“ bekannt ist. Er besteht aus einem etwa 2 cm weiten und 45 cm langen, durchsichtigen Quarzrohr und einem zur Aufnahme des Wägeglasses und seines Stopfens dienenden Glasteil, beide durch Flanschliff miteinander verbunden. Durch einen Schliff war der Einfüllapparat an eine ausgedehnte Trockenapparatur angeschlossen, welche reine, trockene Luft und ebensolchen Stickstoff lieferte.

Zur Einwaage des Silbers und zur Auswaage des Sulfids diente ein und dasselbe Quarzröhrchen. Dieses war etwa 10 cm lang, mit einem Durchmesser von 16 mm, an beiden Enden mit kurzen und engen Ansatzröhrchen versehen. Um den Schwefeldampf ohne Verlust über das erhitzte Silber leiten zu können, verwandten wir eine Einrichtung,

die der eine¹⁾ von uns zur Darstellung und Sublimation schwerflüchtiger Metallhalogenide konstruierte und schon öfter beschrieben hat. Sie besteht im wesentlichen aus einem Sublimationsvorstoß — einem 18 cm langen Quarzrohr von 16 mm lichter Weite, das in der Mitte eine Einschnürung besitzt und das am einen Ende offen und am anderen Ende zu einem konischen Ansatzröhrchen verengt ist. Das zur Aufnahme des Silbers dienende, gewogene Quarzröhrchen wird über diesen Vorstoß geschoben und mit einem passenden Ableitungsröhrchen mittels Schliff verbunden, durch welches der unverbrauchte Schwefeldampf abgeführt wird (Fig. 1).

Der zur Synthese dienende Schwefel sollte vor der Verwendung noch einer Reinigung durch langsame Destillation unterworfen werden. Zu diesem Zweck wurde der reine Schwefel in ein Quarzschiffchen gefüllt und dieses in die erste Kammer des Sublimationsvorstoßes gebracht, über das konische Ansatzröhrchen das Ableitungsrohr geschoben und das ganze System in das Erhitzungsrohr des Einfüllapparats eingeführt. Im Stickstoffstrom destillierten wir nun den Schwefel bei 350° langsam in die zweite Kammer des Vorstoßes hinüber, wo er sich zwischen den beiden Einschnürungen geschmolzen sammeln konnte. Im Schiffchen hinterblieb nach der Destillation nur in den seltensten Fällen ein kleiner schwarzer Rückstand aus verkohlter organischer Substanz, wahrscheinlich Staub bestehend, der beim Glühen restlos verschwand. Der Sublimationsvorstoß mit dem erstarrten Schwefel, dessen Menge für mehrere Synthesen ausreichte, wurde im Exsikkator gegen Staub geschützt aufbewahrt.

Der eigentliche Versuch begann mit der Wägung des leeren Quarzschiffchens, oder genauer gesagt, Röhrchens, das vorher im trockenen Luftstrom ausgeglüht und in sein Wägegglas eingeschoben worden war. Sodann wurden 8—10 Silberreguli passender Größe von je 1 g Gewicht mit der Pinzette in das Röhrchen eingefüllt und etwa 1 Stunde in einem Strom elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs geglüht. Nach dem Erkalten wurde das Schiffchen in trockenen Luftstrom in sein Wägegglas eingeschoben, dieses verschlossen und wieder gewogen. Damit war das Gewicht des verwendeten Silbers fixiert.

Nun wurde das Schiffchen mit der Silbereinwaage einerseits mit dem Schwefelvorstoß, andererseits mit dem Ableitungsrohr verbunden, wie es die Fig. 1 darstellt, das ganze System in das Quarzrohr des Apparats gelegt und dieses, nach Verbindung mit dem Glasteil, mit reinstem Stickstoff gefüllt.

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID, Ber. 54 (1921), 1890; Monh. 36 (1915), 51.

Ein langer, aus Quarzrohr, Nichromband und Asbestpapier hergestellter Ofen bedeckte das Silberschiffchen in seiner ganzen Länge sowie einen Teil der anstoßenden Schwefelkammer. Der genau geeichte Ofen wurde auf die Reaktionstemperatur von 250° einreguliert und heizte sowohl das Silber als auch den Schwefel. Von Zeit zu Zeit wurde die Temperatur mittels eines zwischen Ofen und Quarzrohr eingeführten Thermoelementes kontrolliert. Ein ziemlich lebhafter Stickstoffstrom führte den Schwefeldampf über das Silber, das mit den ersten Anteilen des Schwefels sofort lebhaft reagierte. Erst gegen Ende der Reaktion erschien im aufgesteckten Vorstoß des Erhitzungs-



Fig. 1

rohres unverbrauchter Schwefel, dessen Kondensation im Ableitungsröhrchen durch einen zweiten Ofen verhindert wurde. Hierdurch erreichten wir, daß das Erhitzungsrohr selbst vollständig sauber blieb.

Die Verdampfung des Schwefels regulierten wir nach Wunsch mit Hilfe eines dritten Ofens, der die Schwefelkammer von der Eintrittsstelle des Stickstoffs her heizte. Zur Umwandlung von 10 g Silber in Sulfid benötigten wir je nach der Geschwindigkeit der Verdampfung des Schwefels 6—8 Stunden.

Das Ende der Reaktion ließ sich an dem Verschwinden der letzten Metallspuren an der Auflagefläche der Reguli erkennen. Diese Stelle war nämlich dem direkten Zutritt des Schwefels von außen her entzogen, und das hier liegende Silber wanderte deshalb als letzter Anteil nach oben unter Hinterlassung eines Hohlraums.

Zuerst war der dem Schwefel am nächsten liegende Regulus vollständig umgewandelt und ihm folgten der Reihe nach die anderen. Das Quarzröhrchen erschien am Schluß mit schön ausgebildeten, voluminösen, einander berührenden und teilweise miteinander verwachsenen Kristalldrusen von igelartigem Aussehen erfüllt.

War mit dem Verschwinden der letzten sichtbaren Silberspuren das Ende der Reaktion angezeigt, so wurde die Erhitzung im Schwefeldampf noch 30 Minuten fortgesetzt, hierauf die Heizung des Schwefels abgestellt, jedoch das Sulfid im Stickstoffstrom noch so lange erhitzt, bis der Schwefel im Vorratsraum vollständig erstarrt und abgekühlt war. Es sollte hierdurch vermieden werden, daß sich die letzten An-

teile des Schwefeldampfes im Sulfidrohre kondensierten. Schließlich ließen wir das Sulfid im Stickstoffstrom abkühlen.

Aus dem erkalteten Erhitzungsrohre wurde der Schwefelvorstoß entfernt, der Apparat wieder sorgfältig mit Stickstoff gefüllt, und nun das Sulfid während etwa 1 Stunde auf 280° erhitzt, um überschüssigen Schwefel zu entfernen. Dieser erschien nach kurzer Zeit in Form eines kleinen Sublimats im rückwärtigen, kalten Teil des Erhitzungsrohres, von wo wir ihn mit der Flamme von außen vorsichtig vertrieben. Nach erfolgter Abkühlung verdrängten wir den Stickstoff durch trockene Luft und schoben das Sulfidröhrchen in sein Wägegglas, das in üblicher Weise verschlossen wurde, ohne daß die Außenluft hinzutreten konnte.

Nach der Wägung wurde auf Gewichtskonstanz geprüft, indem wir das Sulfid noch einmal etwa 1 Stunde lang im reinsten Stickstoffstrom auf $250\text{--}300^{\circ}$ erhitzten. Bei den Vorversuchen auftretende Gewichtseinbußen von einigen Hundertstel Milligramm, ohne daß im kalten Teil des Erhitzungsrohres auch nur kleine Spuren eines Schwefelsublimats festzustellen waren, deuteten wir mit dem Vorhandensein kleiner Spuren Sauerstoffs, gegen welchen das Sulfid bei höherer Temperatur sehr empfindlich ist. Nach dem Einbau der oben beschriebenen Sauerstoffalle in die Stickstoffleitung blieb das Sulfid auch nach längerem Erhitzen auf 280° innerhalb der Wägefehler gewichtskonstant, selbst bei einer weiteren Wiederholung der Schlußbehandlung.

Zur Vorbereitung für eine neue Synthese wurde das Sulfid zunächst bei 500° im Sauerstoffstrom abgeröstet, dann mit Wasserstoff bei Rotglut reduziert und das restierende, nahezu sulfidfreie Silber mit Salpetersäure aus dem Schiffchen herausgelöst.

Messungsergebnisse

In die folgende Tabelle unserer Messungsergebnisse wurden sämtliche Hauptversuche der Endserie aufgenommen. Nur ein Versuch mußte vor seiner Beendigung verworfen werden, da bei ihm ein Irrtum bei der Silbereinwaage unterlaufen war.

Als Nr. 11a bringen wir die Wägungsergebnisse der Synthese bei der Wägung im evakuierten Wägegglas nach der bereits eingangs erwähnten Methode. Die gute Übereinstimmung der Vakuumwägung mit den in Luft gewogenen und für das Vakuum korrigierten Werten gibt uns eine Gewähr für die Zuverlässigkeit der bei allen Synthesen angewandten Wägungsmethode.

Verhältnis $\text{Ag}_2\text{S}:2\text{Ag}$

Nr.	Ag im Vak.	Ag_2S im Vak.	$\text{Ag}_2\text{S}:2\text{Ag}$	At.-Gew. v. S
1	7,90291	9,07742	1,148617	32,0656
2	9,42181	10,82209	1,148621	32,0665
3	9,74522	11,19355	1,148620	32,0662
4	9,59836	11,02489	1,148622	32,0667
5	9,20378	10,57166	1,148622	32,0667
6	10,75224	12,35021	1,148617	32,0656
7	8,28317	9,51424	1,148623	32,0669
8	9,86327	11,32913	1,148618	32,0658
9	10,43748	11,98871	1,148621	32,0665
10	7,21091	8,28265	1,148627	32,0678
11	9,84440	11,30749	1,148621	32,0666
11 a ¹⁾	9,84439	11,30748	1,148622	32,0667
<hr/>				
Ohne 11 a	102,26355	117,46204	1,148621	32,0664

Diese elf Synthesen des Silbersulfids ergeben als Mittel für das Atomgewicht des Schwefels den Wert $S = 32,0664$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,0005$. Insgesamt gaben 102,26355 g Ag bei elf Synthesen (ohne 11 a) 117,46204 g Ag_2S , woraus sich das Verhältnis $\text{Ag}_2\text{S}:2\text{Ag} = 1,1486207$ und das Atomgewicht $S = 32,0664$ berechnet.²⁾

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen	1:1,5
Maximale Abweichung der Einzelwerte	0,7 :10,000
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen	$\pm 0,02$:10,000
Mittlerer Fehler des Mittelwertes	$\pm 0,006$:10,000

Diskussion der Resultate

Durch die im Vorstehenden beschriebene Untersuchung wurde das gesuchte Verhältnis Schwefel : Silber gleich 0,1486207 nach moderner Methodik festgelegt. Wir haben uns bemüht, alle in Betracht kommenden Fehlerquellen auszuschließen.

Man könnte gegen das Ergebnis nur den einen Einwand erheben, daß wir angesichts der bei relativ niedrigen Temperaturen beobachteten Zersetzlichkeit des Silbersulfids den strikten Beweis für die

¹⁾ Vakuumwägung.

²⁾ In dem von O. HÖNIGSCHMID vor der Bunsengesellschaft in Heidelberg 1930 gehaltenen Vortrag, Z. Elektrochem. 1930, 689, werden für diese Werte etwas abweichende Zahlen angegeben. Dies erklärt sich damit, daß wir damals die Vakuumkorrekturen für die Sulfidgewichte vorläufig mit dem der Literatur entnommenen Wert für das spez. Gewicht des künstlichen $\text{Ag}_2\text{S} = 6,8$ berechnet hatten, während wir jetzt mit dem von uns experimentell für unser kristallisiertes, synthetisches Sulfid bestimmten Werte 7,20 rechnen, der übereinstimmt mit der von verschiedenen Seiten für natürliches kristallisiertes Silbersulfid (Silberglanz und Acanthit) angegebenen Dichte.

streng stöchiometrische Zusammensetzung des gewogenen synthetischen Ag_2S schuldig geblieben sind.

Wir betrachten das bei $280\text{--}300^\circ$ in reinstem Stickstoff zur Gewichtskonstanz gebrachte Sulfid als vollkommen rein, d. h. frei von einem Überschuß an Schwefel oder Silber. Zu dieser Annahme halten wir uns für berechtigt, weil wir direkt zeigen konnten, daß überschüssiger, auf dem Sulfid absichtlich kondensierter Schwefel bei genügend langer Erhitzung auf 150° restlos abgegeben wird und bei allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 300° keine weitere Gewichtsabnahme des bei 150° gewichtskonstanten Sulfids stattfindet. Als Beweis hierfür dienen die im folgenden wiedergegebenen Wägungsergebnisse:

Es wurde in üblicher Weise das Sulfid dargestellt und bei 290° in reinem Stickstoff zur Gewichtskonstanz gebracht. Dann wurde auf dem fertigen Sulfid überschüssiger Schwefel kondensiert und die bei nachträglichem Erhitzen in Stickstoff auf 150, 200, 250 bzw. 300° jeweils eintretenden Gewichtsabnahmen festgestellt.

	Temp.	Zeit	Gew. d. Ag_2S	
Reines Sulfid	290	20'	11,30749	
Reines Sulfid plus S	150	2 $\frac{1}{2}$ Std.	11,30765	Sublimat v. S
	150	2 Std.	11,30751	Sublimat v. S
	200	30'	11,30749	kein Sublimat
	250	20'		
	300	30'		

Wollte man demgegenüber einwenden, daß wohl der an der Oberfläche des fertigen, bei 290° dargestellten und zur Gewichtskonstanz gebrachten Sulfids kondensierte Schwefel bei 150° restlos verdampft werden kann, daß aber trotzdem ein Überschuß von Schwefel in Form eines gleichzeitig entstandenen Polysulfids zurückbleibt, so wäre dem zu entgegnen, daß es höchst unwahrscheinlich ist, daß trotz Variierung der Temperatur bei der Darstellung und der Schlußbehandlung des Sulfids immer die gleichen Mengen Polysulfid gebildet würden. In diesem Zusammenhang bringen wir den folgenden Versuch. Das Sulfid wurde bei einer niedrigeren Temperatur dargestellt als üblich, nämlich bei 200° . Bei gleicher Temperatur wurde es zur Gewichtskonstanz gebracht. Dann wurde das gewogene Sulfid teilweise reduziert und eine zweite Schwefelung bei 250° vorgenommen und nach der Wägung dieses Sulfid nochmals auf 300° erhitzt.

	Temp.	Zeit	Gew. d. Ag_2S	At.-Gew. v. S
1. Schwefelung	200	1 Std.	11,32912	32,0657
2. Schwefelung	250	40'	11,32913	32,0658
	300	1 Std.	11,32912	32,0657

Der zweite Einwand, daß unser bei etwa 280° gewichtskonstantes Sulfid bereits partiell dissoziiert ist und somit überschüssiges Silber enthält, kann wohl mit dem Hinweis auf den oben wiedergegebenen Versuch zurückgewiesen werden, mit welchem die Stabilität des Silbersulfids innerhalb des Temperaturbereiches von $150\text{--}300^{\circ}$ bewiesen wurde. Man müßte denn annehmen, daß auch bereits bei 150° eine Dissoziation eingetreten ist, die bei Steigerung der Temperatur auf 300° nur unmerklich zunimmt. Sie müßte demnach sehr gering sein und unser neues Atomgewicht wäre als ein Mindestwert zu betrachten, unterhalb dessen das wahre Atomgewicht des Schwefels nicht liegen kann.

Auf Grund unserer Messungsergebnisse halten wir uns für berechtigt anzunehmen, daß das Silbersulfid innerhalb des Temperaturintervalls von $150\text{--}300^{\circ}$ vollkommen beständig ist, und daß daher das von uns zur Wägung gebrachte Präparat streng stöchiometrische Zusammensetzung besitzt. Ist dies aber der Fall, dann können wir den aus dem gemessenen Verhältnis von Schwefel zu Silber ermittelten neuen Wert

$$S = 32,066$$

als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Schwefels betrachten, wenn er auch um vier Einheiten der dritten Dezimale höher ist als der in der Einleitung näher besprochene, aus anderen modernen Bestimmungen berechnete Mittelwert $S = 32,062$.

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode zur quantitativen Synthese des Silbersulfids durch direkte Vereinigung der beiden Elemente ausgearbeitet. Da das Sulfid entgegen bisherigen Angaben schon weit unterhalb seines Schmelzpunktes infolge Platzwechsels der Schwefelatome eine partielle Dissoziation erleidet, wurde der Temperaturbereich festgestellt, innerhalb dessen das Sulfid stabil ist.

In 11 Synthesen gaben 102,26355 g Ag insgesamt 117,46204 g Ag_2S , woraus sich das Verhältnis $\text{Ag}_2\text{S}:2\text{Ag} = 1,148621$ und das Atomgewicht $S = 32,0664$ berechnet.

Die Untersuchung wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt, wofür ihr auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen sei.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1930.

Über Ferroferrite

I. Mitteilung:

Ferroferrite aus Ortho- und Meta-Ferrihydroxyd

Von ALFONS KRAUSE und J. TULECKI

Die Ferroferrite bzw. Eisen-(II, III)oxyde sind Verbindungen des kationischen Fe^{II} mit dem dreiwertigen, anionischen Ferriteisen.¹⁾ Das eigentliche Ferroferrit, dessen Bruttoformel Fe_3O_4 entspricht, wäre also in der einfachsten Form als $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2)_2$ zu formulieren. Für eine solche Auffassung spricht die Tatsache, daß die Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu Magnesiumferrit führt, wobei Mg an Stelle des Fe^{II} in die Ferritverbindung eintritt.²⁾ Bei Abwesenheit des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oxydiert das aus alkalischer Lösung gefällte $\text{Fe}(\text{OH})_2$ an der Luft derart, daß das durch Oxydation entstehende Meta- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ das verbliebene Ferrokation bindet, wobei die Menge des gebundenen Fe^{II} wechseln kann. In gleicher Weise ist für die obige Auffassung die Spinellstruktur des kristallisierten Ferroferrits und des Magnetits von Bedeutung.³⁾

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns mit der Darstellung von Ferroferriten auf nassem Wege befaßt. Bei der Durchsicht der entsprechenden Literatur findet man, daß die bisher angewandten Darstellungsmethoden in zwei Gruppen sich einordnen lassen. Die Bildung von Ferroferriten, deren Zusammensetzung in bezug auf den Ferro-, Ferri- und Wassergehalt schwankt, erfolgt

a) aus Lösungen von Ferro- und Ferrisalz durch Fällen mit Alkali⁴⁾,

¹⁾ Schon J. DALTON, Schw. Journ. 14 (1815), 474, und J. J. BERZELIUS, Lehrb. d. Chemie, Dresden 1826, 2, 360, sahen das Fe_3O_4 als Verbindung von FeO und Fe_2O_3 an.

²⁾ A. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 145.

³⁾ Vgl. E. GMELINS, Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., B, Lfg. 1 (1929), S. 45—47.

⁴⁾ F. WÖHLER, Lieb. Ann. 22 (1837), 56; J. LEFORT, Compt. rend. 34 (1852), S. 489; L. H. WELO u. O. BAUDISCH, Phil. Mag. [7] 3 (1927), 397.

b) aus Ferrosalzlösung und Alkali und Oxydation durch Sauerstoff in der Siedehitze.¹⁾

DEISS und SCHIKORR²⁾ synthetisierten Ferroferrite aus dem von ihnen zum erstenmal dargestellten $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Sol und dem Sol des Ortho-Ferrioxydhydrats³⁾ im Vakuum (a).

Nach KAUFMANN und HABER⁴⁾ erhält man ein der Formel $2\text{FeO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ entsprechendes Ferrit durch Erhitzen des aus FeSO_4 -Lösung mit Ammoniak gefällten $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und Oxydation mit NaNO_3 bei Siedetemperatur, wobei bestimmte Konzentrationsbedingungen zu beachten sind (b).

Das Wesen der Bildungsreaktion von Ferroferrit beruht, wie gesagt, auf Bindung des Ferrioxydhydrats durch Ferrohydroxyd, wobei letzteres als Base, ersteres als Säure fungiert. Nun ist aber zwischen den unter a) und b) genannten Methoden ein prinzipieller Unterschied, indem nämlich bei a) das Orthoferrioxydhydrat (aus Ferrisalz und Alkali), bei b) das Metaferrioxydhydrat die Rolle des Anions übernimmt. Das Metaferrioxydhydrat bildet sich, wie schon früher gezeigt worden ist, bei der Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ an der Luft und hat deutlich saure Eigenschaften (isoelekt. Pkt. $p_H = 5,2$), während das Orthoferrioxydhydrat mehr basisch als sauer ist (isoelekt. Pkt. $p_H = \text{etwa } 7,7$).⁵⁾ Berücksichtigt man diese Tatsachen, so kann man annehmen, daß bei Anwendung des bedeutend saueren Metaferrioxydhydrats der Reaktionseffekt sich in der Bindung einer größeren Menge des kationischen Fe^{II} äußert, und überdies müßten solche Verbindungen beständiger sein (vgl. Diskussion).

Das ist auch offenbar der Grund für die Beständigkeit des durch Oxydation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ erhaltenen Ferroferrits von KAUFMANN und HABER⁶⁾, während das LEFORT'sche, unter Anwendung von Orthoferrioxydhydrats (aus Ferrisalz und Alkali) dargestellte Produkt nach den Untersuchungen von L. H. WELO und O. BAUDISCH⁷⁾ beim Waschen und Trocknen leicht oxydabel ist.

¹⁾ J. LIEBIG u. F. WÖHLER, Pogg. Ann. **21** (1831), 582; BÖTTGER, Beitr. **2**, 12 (GMELIN-KRAUT, 6. Aufl. **3**, 306).

²⁾ E. DEISS u. G. SCHIKORR, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 32.

³⁾ Gewöhnliches Ferrihydroxydsol.

⁴⁾ E. KAUFMANN u. F. HABER, Z. Elektrochem. **7** (1900—1901), 733.

⁵⁾ A. KRAUSE, l. c.

⁶⁾ E. KAUFMANN u. F. HABER, l. c.

⁷⁾ L. H. WELO u. O. BAUDISCH, l. c.

Zur Klärung dieser Frage wurden die folgenden Untersuchungen ausgeführt, welche die Synthese von Ferroferriten bei Anwendung des von A. KRAUSE¹⁾ dargestellten gelben Metaferrioxydhydrats behandeln.

Experimenteller Teil

1. Die Synthese von Ferroferriten aus Ortho- und Meta-Ferrioxydhydrat bei 18° C

Es wurden zum Vergleich stets zwei Reihen Ferroferrite dargestellt, und zwar

- a) aus dem in 0,01 n-HCl peptisierten Metaferrioxydhydrat und einer FeCl_2 -Lösung mit überschüssigem Ammoniak,
- b) durch Versetzen eines Gemisches von FeCl_3 - und FeCl_2 -Lösungen mit überschüssigem Ammoniak.

Das für die Versuche benötigte gelbe Metaferrioxydhydrat wird nach der Vorschrift von A. KRAUSE²⁾ folgendermaßen erhalten: 3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Kahlbaum) werden in 90–100 cm³ dest. H_2O bei 15–20° C gelöst. Die klar filtrierte, fast farblose Lösung versetzt man unter Umrühren mit n/1-NaOH-Lösung, deren Menge nicht mehr als 1 Mol NaOH auf 1 Mol FeSO_4 betragen darf. Die p_H des Filtrats entspricht dann $\leq 5,2$. Der Niederschlag wird durch ein gewöhnliches Papierfilter filtriert³⁾ und nach völligem Abtropfen des Filtrats mit dest. Wasser (15–20° C) bis zur SO_4^{--} -Freiheit gewaschen, was etwa 4 Tage dauert. Dabei oxydiert sich das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ fast vollständig. Alsdann wird der Niederschlag auf einem Uhrglas abgeklatscht und mit einem Glasstab gut verrührt zwecks Oxydation der letzten Anteile $\text{Fe}(\text{OH})_2$, wobei das Material stets feucht zu halten ist. Das fertige Metaferrioxydhydrat peptisiert sich leicht und sofort in verdünnten Säuren, sowie in verdünntem Ammoniak.

Die Ferrichloridlösung wurde aus reinstem Kahlbaumpräparat, die Ferrochloridlösung durch Auflösen von reinstem Blumendraht in Salzsäure erhalten.

Die nach a) und b) ausgeführten Synthesen sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt. Das Mol-Mischungsverhältnis der zur Synthese angewandten Ferro- und Ferriverbindung, z. B. FeCl_2 -Lösung und salzsaures Metaferrioxydhydratsol, ist dabei auf $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ umgerechnet. Als konkretes Beispiel sei hier Nr. 1 der Tabelle 1 an-

¹⁾ A. KRAUSE, l. c.

²⁾ A. KRAUSE, l. c.

³⁾ Saugfilter werden durch den Niederschlag völlig verstopft.

geführt. Es wurden 200 cm³ salzsaures Metasol (= 0,5480 g Fe₂O₃) mit 19,9 cm³ FeCl₂-Lösung (= 0,2466 g FeO) vermischt und mit 30 cm³ konz. NH₃-Lösung versetzt, was einem Mol-Verhältnis FeO:Fe₂O₃ = 1:1 entspricht.

Bei der unter b) angegebenen Ferroferritsynthese arbeiteten wir insofern zu unseren Ungunsten, als wir es mit kolloidem Metaferrioxydhydrat zu tun hatten, während im Falle a) eine molekulardisperse FeCl₃-Lösung verwendet wurde. Im letzten Falle (beim Versetzen von FeCl₃- und FeCl₂-Lösungen mit NH₃) entstand auch sofort der schwarze Körper, während im ersten Fall erst nach einigen Minuten der schwarze Niederschlag sich bildete. Wahrscheinlich tritt zuvor Adsorption zwischen Fe(OH)₂ und dem Metaferrioxydhydrat ein. Trotzdem waren die aus dem Metaferrioxydhydrat hergestellten Ferroferrite Fe^{II} reicher und stabiler.

Natürlich kann die obige Synthese entsprechend modifiziert werden, indem man z. B. statt des salzsauren Sols das Ammoniaksol des Metaferrioxydhydrats + FeCl₂- bzw. FeSO₄-Lösungen verwendet. In unserem Falle konnte eine FeSO₄-Lösung nicht verwendet werden,

Tabelle 1
Ferroferrite aus Metaferrihydroxyd. (18° C.)

Nr.	Es wurde vermischt	Mol-Mischungsverhältnis FeO/Fe ₂ O ₃	Die Analyse der Trockenkörper ergab			
			% FeO	% Fe ₂ O ₃	% H ₂ O (Diff.)	FeO/Fe ₂ O ₃ /H ₂ O
1	Salzsaures	1 : 1	14,66	80,31	5,03	1 : 2,46 : 1,37
2	Meta-Ferri-	1 : 1	16,78	77,94	5,28	1 : 2,09 : 1,25
3	hydroxyd-	1 : 1	14,72	81,27	4,01	1 : 2,48 : 1,08
4	hydrosol	2 : 1	16,14	79,20	4,66	1 : 2,21 : 1,15
5	+ FeCl ₂	2 : 1	17,01	79,29	3,70	1 : 2,09 : 0,87
6	+ NH ₃ -	2 : 1	17,26	79,13	3,61	1 : 2,06 : 0,83
7	Lösungen	3 : 1	16,55	79,68	3,77	1 : 2,17 : 0,91

Tabelle 2
Ferroferrite aus Orthoferrihydroxyd (18° C)

Nr.	Es wurde vermischt	Mol-Mischungsverhältnis FeO/Fe ₂ O ₃	Die Analyse der Trockenkörper ergab			
			% FeO	% Fe ₂ O ₃	% H ₂ O (Diff.)	FeO/Fe ₂ O ₃ /H ₂ O
1	FeCl ₃ + FeCl ₂ + NH ₃ - Lösungen	1 : 1	13,48	77,04	9,48	1 : 2,57 : 2,80
2		1 : 1	12,96	78,17	8,87	1 : 2,71 : 2,73
3		1 : 1	11,99	77,96	10,05	1 : 2,85 : 3,34
4		2 : 1	12,19	79,42	8,39	1 : 2,93 : 2,74
5		2 : 1	11,74	80,34	7,92	1 : 3,08 : 2,69
6		2 : 1	10,93	73,45	15,62	1 : 3,02 : 5,70
7		3 : 1	14,03	78,38	7,59	1 : 2,51 : 2,16

da SO_4 -Ionen schon in kleinen Konzentrationen auf das positiv geladene, salzsaure Metaferrioxhydrodratsol koagulierend wirken.

Die Analyse der Ferroferrite wurde nach gründlichem Auswaschen und Trocknen der Körper an der Luft ausgeführt. Ferroeisen wurde manganometrisch, Gesamteisen gravimetrisch als Fe_2O_3 bzw. als Glührückstand der Substanz bestimmt.

Obwohl die Reproduzierbarkeit der obigen Versuche nicht zufriedenstellend ist, so bestätigen die Resultate die Richtigkeit unserer Vermutung in bezug auf den saureren Charakter des Metaferrihydroxyds im Vergleich zum Orthoferrihydroxyd.

2. Die Fällung von Ferroferriten bei 18°C mit darauffolgendem Aufkochen des Reaktionsgemisches

Weit besser gestaltet sich die Synthese bei Siedetemperatur, besonders zugunsten der Ferrite aus dem Metaferrioxhydrodrat. Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt wie oben, jedoch wurde das Reaktionsgemisch nach der Fällung zum Sieden erhitzt. Die Resultate, welche die Reproduzierbarkeit der Versuche bestätigen, sind in Tabelle 3 und 4 angegeben.

Versuche, die derart ausgeführt wurden, daß das siedende Ferro- und Ferrilösungsgemisch mit Ammoniak gefällt wurde, führten zu etwas ungünstigeren Ergebnissen.

Man sieht aus den Zusammenstellungen, daß beim Mischungsverhältnis $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2:1$ der Unterschied im Fe^{II} -Gehalt der aus dem Orthoferrihydroxyd und aus dem Metaferrihydroxyd dargestellten Präparate etwa 10% FeO ausmacht, was auf $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ umgerechnet $= 0,82$ zugunsten des Metapräparates beträgt.

Tabelle 3

Ferroferrite aus Orthohydroxyd, gefällt bei 18°C und aufgekocht

Nr.	Es wurde vermischt	Mol- Mischungs- verhältnis $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Die Analyse der Trockenkörper ergab			
			% FeO	% Fe_2O_3	% H_2O (Diff.)	$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$
1	$\left. \begin{array}{l} \text{FeCl}_3 \\ + \text{FeCl}_2 \\ + \text{NH}_3 \\ \text{Lösungen} \end{array} \right\}$	1 : 1	17,47	76,27	6,26	1 : 1,96 : 1,43
2		1 : 1	16,52	74,21	9,27	1 : 2,02 : 2,23
3		1,5 : 1	16,86	76,90	6,24	1 : 2,05 : 1,47
4		2 : 1	16,78	70,24	12,98	1 : 1,88 : 3,08
5		2 : 1	17,67	76,75	5,58	1 : 1,95 : 1,26
6		2,5 : 1	17,22	78,00	4,78	1 : 2,04 : 1,11
7		3 : 1	18,71	75,71	5,58	1 : 1,82 : 1,19
8		3 : 1	18,54	76,33	5,13	1 : 1,85 : 1,10
9		4 : 1	18,26	69,43	12,31	1 : 1,71 : 2,69

Tabelle 4

Feroferferrite aus Metahydroxyd, gefällt bei 18° C und aufgekocht

Nr.	Es wurde vermischt	Mol- Mischungs- verhältnis FeO/Fe ₂ O ₃	Die Analyse der Trockenkörper ergab			
			% FeO	% Fe ₂ O ₃	% H ₂ O (Diff.)	FeO/Fe ₂ O ₃ /H ₂ O
1	Salzsaures	1 : 1	22,54	71,09	6,37	1 : 1,42 : 1,13
2	Meta-Ferri- hydroxyd- hydrosol	1 : 1	23,14	73,44	3,42	1 : 1,43 : 0,59
3		1,5 : 1	25,88	69,97	4,15	1 : 1,22 : 0,64
4		2 : 1	27,43	68,83	3,74	1 : 1,13 : 0,54
5		2 : 1	26,94	69,18	3,88	1 : 1,16 : 0,57
6	+ FeCl ₂	2,5 : 1	25,09	71,40	3,51	1 : 1,28 : 0,56
7	+ NH ₃ -	3 : 1	25,25	70,90	3,85	1 : 1,26 : 0,61
8	Lösungen	3 : 1	24,27	71,99	3,74	1 : 1,33 : 0,61
9		4 : 1	24,17	72,21	3,62	1 : 1,34 : 0,59

Die Feroferferritreaktionen bestätigen also die früheren Untersuchungen über die saure Natur des Metaferrioxydhydrats (isoelektr. Pkt. $p_H = 5,2$)¹⁾, worüber noch ausführlicher am Schluß des experimentellen Teils berichtet wird.

Allerdings ist es uns in vorliegender Arbeit nur annähernd gelungen, ein der Formel $Fe^{II}(Fe^{III}O_2)_2 \cdot aq(FeO:Fe_2O_3 = 1:1)$ entsprechendes Ferrit zu erhalten, was jedoch seine Darstellung unter geeigneteren Bedingungen nicht ausschließt. Die Synthese dürfte sich bei der Anwendung sauerstofffreier, konzentrierter Alkalilaugen günstiger gestalten.²⁾

Das Fe^{II} -reichste Präparat hatte die Zusammensetzung $FeO:Fe_2O_3 = 1:1,13$, während das unter denselben Bedingungen aus dem Orthoferrioxydhydrat entstandene Ferrit dem Verhältnis $FeO:Fe_2O_3 = 1:1,95$ entsprach.

Vergleicht man die aus dem Metahydroxyd dargestellten Feroferferrite, und zwar abhängig vom Mischungsverhältnis der zur Synthese verwendeten $FeCl_2$ -Lösung und des salzsauren Metaferrioxydhydrats, so sieht man, daß das beste Präparat beim Mischungsverhältnis $FeO:Fe_2O_3 = 2:1$ erhalten wird, während bei Anwendung einer kleineren $FeCl_2$ -Menge die Präparate Fe^{II} -ärmer sind. Ebenso werden Fe^{II} -ärmere Präparate erhalten, falls die angewandte $FeCl_2$ -Menge größer ist als dem Mischungsverhältnis $FeO:Fe_2O_3 = 2:1$ entspricht, was so zu erklären ist, daß der Überschuß des gefällten $Fe(OH)_2$ in erheblicherer Menge zu Metaferrioxydhydrat oxydiert, wodurch die Präparate Fe^{III} -reicher ausfallen. Überschüssiges $Fe(OH)_2$ oxydiert

¹⁾ A. KRAUSE, l. c.; auch die Ammoniakpeptisation dieses Körpers ist bezeichnend.

²⁾ Entsprechende Versuche sind im Gange.

sich bei Zimmertemperatur zu nicht Fe^{II} -reichen Körpern, wie es übrigens A. KRAUSE¹⁾ gezeigt hat. Bei Oxydation des kalt gefällten und sodann zum Sieden erhitzten $\text{Fe}(\text{OH})_2$ an der Luft erhält man zwar Fe^{II} -reichere Körper als zuvor, die jedoch bedeutend Fe^{II} -ärmer sind als die obenerwähnten synthetischen Ferroferrite, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Tabelle 5
Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ an der Luft

Nr.	Es wurde vermischt	Fällung	Die Analyse der Trockenkörper ergab			
			% FeO	% Fe_2O_3	% H_2O (Diff.)	FeO/ Fe_2O_3 / H_2O
1	$\text{FeCl}_2 + \text{NH}_3$ (Überschuß)	kalt	12,09	80,20	7,71	1 : 2,98 : 2,54
2		heiß	16,66	77,81	5,53	1 : 2,10 : 1,32

Zweifellos spielt bei diesen Erscheinungen neben chemischer Reaktion auch Adsorption eine Rolle; evtl. hat man es auch mit Mischungen von Ferroferriten mit Ferrioxhydroxydhydrat zu tun.

Wenn wir noch einmal zur Tabelle 3 zurückkehren und die aus dem Orthoferrioxhydroxydhydrat erhaltenen Ferroferrite betrachten, so ergibt sich, daß bei Anwendung eines Überschusses an FeCl_2 -Lösung die Synthese etwas Fe^{II} -reichere Präparate ergab, was dem aus dem überschüssigen $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entstehenden Metaferrioxhydroxydhydrat zuzuschreiben ist, das mehr kationisches Fe^{II} zu binden vermag.

In sämtlichen genannten Fällen sehen wir die günstigere Wirkung des Metaferrioxhydroxydhydrats bei der Ferroferritsynthese (vgl. Diskussion).

Auch der Wassergehalt der beiden Reihen Ferroferrite ist ein verschiedener, und zwar analog den beiden Ferrioxhydroxydhydraten. Es wurde früher festgestellt, daß das Orthoferrioxhydroxydhydrat etwa 70% Fe_2O_3 , das Metaferrioxhydroxydhydrat etwa 82,5% Fe_2O_3 im lufttrockenen Zustande enthält.¹⁾ Eine weitere Analogie gibt sich in der Art des Trocknens an der Luft zu erkennen, indem die Körper entweder in großen, am Glase nicht haftenden Brocken (vgl. Orthoferrioxhydroxydhydrat) oder zu einer nicht springenden, am Glase fest haftenden Masse (vgl. Metaferrioxhydroxydhydrat) eintrocknen und somit ihre Herkunft erkennen lassen.

Auch in der Farbe zeigten sich bemerkenswerte Unterschiede. Die aus dem Metahydroxyd dargestellten Ferroferrite sind tief-

¹⁾ A. KRAUSE, l. c.

schwarz (Stich blau), die Orthopräparate nach dem Zerpulvern braunschwarz, übereinstimmend als mit den Beobachtungen KAUFMANN'S.¹⁾

Sämtliche Präparate waren ferromagnetisch.

3. Die Beständigkeit der Ferroferrite

Um die Luftbeständigkeit der oben beschriebenen Ferroferrite zu prüfen, wurden sie in offenen Wägegläschen längere Zeit an der Luft stehengelassen und von neuem analysiert. Tabelle 6 zeigt die entsprechenden Resultate.

Tabelle 6
Beständigkeit der Ferroferrite

Zeit in Tagen	Zusammensetzung der Ferroferrite (Verh. FeO:Fe ₂ O ₃)			
	aus Meta-Ferrihydroxyd		aus Ortho-Ferrihydroxyd	
2	1 : 1,20	1 : 1,16	1 : 2,12	1 : 1,83
10	1 : 1,28	1 : 1,21	1 : 3,29	—
11	—	—	—	1 : 2,83
33	1 : 1,44	—	1 : 4,80	—

Man sieht, daß die aus dem Metahydroxyd synthetisierten Ferroferrite der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffes gut standhalten; während einer Zeitdauer von mehr als einem Monat betrug die Verschiebung des Verhältnisses FeO/Fe₂O₃ von 1:1,20 auf 1:1,44. Dagegen beträgt bei dem entsprechenden Präparat aus Orthoferrioxydhydrat die Abnahme des Ferrogehalts von FeO/Fe₂O₃ = 1:2,12 bis zu 1:4,80. Diese Tatsache beweist, daß das Metaferrioxydhydrat zur Ferritbildung besonders geneigt ist und beständige Verbindungen liefert.

Allerdings darf nicht vergessen werden, daß Fe^{II}-ärmere Präparate überhaupt leichter oxydieren. A. KRAUSE hat beobachtet (nicht publizierte Versuche), daß das durch Luftoxydation von Fe(OH)₂ erhaltene Ferroferrit FeO:Fe₂O₃ = 1:3,3 während eines Monats an Ferroeisen bis auf 1:5,5 einbüßte. Trotzdem ist dieses Fe^{II}-ärmere Präparat noch beständiger als die obengenannten, aus dem Orthoferrioxydhydrat dargestellten Fe^{II}-reicheren Körper. Möglicherweise ist die Beständigkeit der Ferroferrite (aus dem Metaferrioxydhydrat) um so größer, je höher der Fe^{II}-Anfangsgehalt dieser Präparate ist.

¹⁾ E. KAUFMANN u. F. HABER, l. c.

Diskussion

Die Unbeständigkeit der aus dem braunen Orthoferrihydroxyd dargestellten Ferroferrite ist wohl so zu erklären, daß das Orthoferrihydroxyd (isoelektr. Pkt. $p_H = \text{etwa } 7,7$) nur im alkalischen Milieu die Rolle einer schwachen Säure übernehmen kann. Solche Ferrite waren nach dem Auswaschen und Lufttrocknen leicht oxydabel. Beim Auswaschen ist mit dem Verlust der negativen Ladung des Orthoferrihydroxyds zu rechnen, wodurch seine Fähigkeit, Fe^{II} zu binden, mehr und mehr abnimmt. Einige Autoren¹⁾ behaupten zwar, daß im Moment der Fällung dieser Präparate möglicherweise ein Ferroferrit der Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot aq$ entsteht, das erst nachher der Autooxydation unterliegt; doch scheint eher, daß von vornherein der Fe^{II} -Gehalt geringer ist, als der obigen Formel entspricht, da beim braunen Orthoferrihydroxyd sicher die basischen Eigenschaften überwiegen, so daß nicht sämtliche H der vorhandenen OH-Gruppen durch das kationische Fe^{II} ersetzt werden können. Solche Fälle dürften bei amphoteren (mehrsäurigen) Hydroxyden von stärker basischen als sauren Eigenschaften wohl öfter vorkommen. Das $\text{Pb}(\text{OH})_2$ bildet bekanntlich beim Auflösen in KOH das Salz KHPbO_2 ²⁾, und ähnliches ist auch bei dem gemeinsam mit K. PILAWSKI³⁾ dargestellten Silberferrit beobachtet worden. Auf eine chemische Wasserbindung der obigen Ferroferrite dürfte auch die Art des Lufttrocknens (Brockenbildung) hindeuten.⁴⁾

Dagegen müssen die aus dem Metaferrihydroxyd erhaltenen Ferroferrite viel beständiger sein, da selbst bei weitgehendem Waschen mit dest. Wasser ($p_H = 5,5-6,0$) eine Umladung des Metahydroxyds (isoelektr. Punkt $p_H = 5,2$) nicht erfolgen kann. Diese Präparate waren Fe^{II} -reicher, trotzdem die Primärteilchen des Metaferrihydroxyds größer sind als die des Orthoferrihydroxyds. Es kommt also hier auf die chemische Individualität der Ferrihydroxyde an. Es ist auch annähernd gelungen, ein Präparat der Zusammensetzung $\text{Fe}^{II}(\text{Fe}^{III}\text{O}_2)_2$ aus Metahydroxyd zu erhalten, obwohl mit nicht sauerstofffreien Lösungen gearbeitet wurde. Das Metaferrihydroxyd, dessen Formel infolge seiner Zugehörigkeit zu den kryptokristallinen bzw. kristallisierten Ferrihydroxyden als $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ anzusehen ist⁵⁾,

¹⁾ E. LEFORT, l. c.; E. DEISS u. G. SCHIKORR, l. c.

²⁾ Vgl. K. A. HOFMANN, Lehrb. d. anorg. Chemie 1928, 561.

³⁾ Die Ergebnisse werden demnächst veröffentlicht.

⁴⁾ A. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 399ff.

⁵⁾ Vgl. ABEGG's Handb. d. anorg. Chemie 4, III. Abt., 2. Tl, B 1 (1930), 233.

hat ja stärker saure Eigenschaften als das Orthoferrihydroxyd, und es ist wohl sicher, daß der H sämtlicher OH-Gruppen durch Fe^{II} ersetzbar ist.¹⁾ In der Tat konnte bei Redaktionsschluß dieser Arbeit gemeinsam mit K. PILAWSKI²⁾ aus dem Metaferrihydroxyd ein Silberferrit der Zusammensetzung $(\text{AgFeO}_2)_n$ erhalten werden und somit der Beweis erbracht werden, daß das Metaferrihydroxyd als eisenige Säure $(\text{HFeO}_2)_n$ anzusehen ist.

Der Unterschied in der chemischen Individualität der beiden Ferrihydroxyde läßt auch erkennen, warum die vom Orthoferrihydroxyd herstammenden Präparate, z. B. das LEFORT'sche Ferroferrit nach Lösung in Säuren durch Alkali unverändert wieder gefällt werden³⁾: Aus Ferrisalzen und Laugen entsteht ja bei rascher Fällung stets das Orthoferrihydroxyd. Dagegen bedingt Auflösung der Metapräparate in starken Mineralsäuren und Fällung auf Zusatz von Lauge eine Umwandlung in die Orthomodifikation. Die Nichtlöslichkeit der vom Metaferrihydroxyd abstammenden Ferroferrite in 50%iger Essigsäure (z. B. der von HABER und BAUDISCH) deckt sich mit der gleichen Eigenschaft des Metaferrihydroxyds.

Zusammenfassung

1. Es wurden zwei Reihen von Ferroferriten dargestellt:

I. Aus dem salzsauren Sol des gelben Metaferrihydroxyds [a] + FeCl_2 -Lösung [b] durch Fällern mit Ammoniak,

II. aus FeCl_3 -Lösung [c] + FeCl_2 -Lösung [b] durch Fällern mit Ammoniak.

2. Beim Vermischen von [a] mit [b] und [c] mit [b] bei 18° C wurden je nach dem Mischungsverhältnis Ferroferrite verschiedener Zusammensetzung erhalten. Außer chemischen Verbindungen dürfte es sich um Adsorptionsverbindungen, evtl. um Gemenge von Ferroferrit mit Ferrihydroxyd handeln.

3. Versuche, die gemäß Punkt 2 derart ausgeführt wurden, daß nach der Fällung mit Ammoniak das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt wurde, führten zu günstigeren Ergebnissen, indem nämlich die betr. Körper nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft Fe^{II} -reicher waren.

4. Ferroferrite, die bei Anwendung von Metaferrihydroxyd dargestellt wurden, enthielten im Vergleich mit den aus dem Ortho-

¹⁾ Ähnliches behaupten übrigens L. H. WELO u. O. BAUDISCH, l. c.!

²⁾ Die Ergebnisse werden demnächst veröffentlicht.

³⁾ Vgl. ABEGG's Handb. d. anorg. Chemie 4, III. Abt., 2. T., B 1 (1930), 258.

hydroxyd (aus FeCl_3 -Lösung) erhaltenen Präparaten stets bedeutend mehr Ferroeisen.

5. Das Fe^{II} -reichste Präparat wurde aus dem Metahydroxyd erhalten und hatte die Zusammensetzung $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1,13:0,54$, was jedoch die Synthese des $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2)_2 \cdot \text{aq}$ unter günstigeren Versuchsbedingungen nicht ausschließt.

6. Die aus dem Metahydroxyd gewonnenen Ferrite sind an der Luft gut haltbar und kaum oxydierbar, im Gegensatz zu den entsprechenden, aus dem Orthohydroxyd erhaltenen Präparaten.

7. Der Wassergehalt der lufttrockenen Ferroferrite ist verschieden; die vom Orthohydroxyd stammenden Körper sind wasserreicher.

8. Die Art des Lufttrocknens der beiden Reihen Ferroferrite läßt ihre Abstammung erkennen.

9. Die Farbe der Ferroferrite, die aus dem Metahydroxyd erhalten wurden, ist tiefschwarz (Stich blau), während die anderen im gepulverten Zustand braunschwarz sind.

10. Sämtliche Ferroferrite waren ferromagnetisch.

11. Das gelbe Metaferrihydroxyd wurde als eisenige Säure bezeichnet.

Posen, Institut für Pflanzenphysiologie und Agrikulturchemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1930.

Die Bildungswärme von Kobalt-II-oxyd

Von W. A. ROTH und H. HAVEKOSS

Es liegen nur wenige und nicht ganz sichere Zahlen für die Bildungswärme von Kobalt-II-oxyd vor. MIXTER fand durch direkte Verbrennung in der Bombe¹⁾ für kristallisiertes $\text{CoO} + 57,6$ kcal, für amorphes einen um 7,4 kcal kleineren Wert, also einen auffallend großen Unterschied. EMMETT und SHULTZ²⁾ leiten aus Gleichgewichten bei 335 bis 570° ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$) den kleineren Wert 56,15 kcal ab. Wenn die Bildungswärme eine einfache Funktion der Ordnungszahl ist, müßte man etwa 60 kcal erwarten, denn für MnO hat man +96,5, für FeO sehr sicher +64,25 und für NiO +58,9 gefunden.³⁾ Wie unsere Versuche ergeben, resultiert ein noch etwas kleinerer Wert, als MIXTER angibt. Die Kurve Ordnungszahl—Bildungswärme zeigt hier also ein flaches Minimum; auf das gelegentliche Auftreten von deutlichen Maximis hatten schon ROTH und SCHWARTZ hingewiesen.⁴⁾

Wir verbrannten nickelfreies Kobalt von MERCK, das fein gepulvert und im Hochvakuum bei etwa 500° entgast war. Wenn MIXTER's Zahl etwas höher ist als unsere, so kann die Ursache das Vorhandensein von ein wenig okkludiertem Wasserstoff gewesen sein. Unser Präparat enthielt nach der beim Lösen in Salzsäure entwickelten Wasserstoffmenge 96,4% Co und 3,6% CoO . Die Verbrennung erfolgte ohne Zusatz von einer Hilfssubstanz in der kalorimetrischen Bombe. Das Metall befand sich in einem Quarzschälchen. Jede Silikatbildung, die die Wärmetönung etwas erhöhen würde, war an dem Auftreten von Blaufärbung leicht zu erkennen. Die Sauerstoffaufnahme wurde durch Wägung bestimmt, die gesuchte, unkorrigierte Wärmetönung ist der Betrag für 16,00 g Sauerstoff.

Große Schwierigkeiten machte die Analyse des Verbrennungsproduktes, da neben unverbranntem Metall und viel CoO auch etwas Co_3O_4 auftreten kann und diese drei Stoffe schwer nebeneinander zu bestimmen sind. (Ebenso bei Mn , Ge usw.) Wenn man die Masse in Säure löst, um aus der Wasserstoffentwicklung die Menge des un-

¹⁾ E. MIXTER, Sill. Journ. (4) 27 (1909), 229.

²⁾ E. EMMETT u. E. SHULTZ, Journ. Am. chem. Soc. 51 (1929), 3249.

³⁾ E. ROTH u. Mitarbeiter, Arch. f. Eisenhüttenw. 3 (1929) Heft 5; 4 (1930), Heft 4.

⁴⁾ E. ROTH u. E. SCHWARTZ, Z. phys. Chem. 134 (1928), 461.

oxydiert gebliebenen Metalls abzuleiten, kann leicht Co_3O_4 durch den Wasserstoff in statu nascendi reduziert werden, so daß die Bestimmungen von Co und von Co_3O_4 etwas zu kleine Werte liefern und die Korrektur für Co_3O_4 zu niedrig wird. Wir konnten mehrfach mit Schwefelsäure eine schwache Wasserstoffentwicklung und hinterher mit Salzsäure und Jodkalium eine schwache Jodabscheidung feststellen. Für die Bildungswärme von Co_3O_4 wurde bei der Korrektur der von MIXTER nach der Natriumperoxydmethode gefundene Wert eingesetzt (l. c.).

Es ist uns nur gelungen, die Bildungswärme von CoO zwischen zwei Grenzen einzuschließen. Als Minimalwert ergibt sich aus fünf Versuchen, wenn keine Korrektur für Co_3O_4 -Bildung eingesetzt wird, $+56,88 \pm 0,14$ kcal. In einem Versuch stimmte die Sauerstoffzunahme genau mit der Analyse (Co, CoO, Co_3O_4) überein. Nach der Korrektur ergibt sich $+57,2$ cal. Setzt man die gleiche Korrektur auch für die anderen Versuche ein, so resultieren 57,18 kcal, also etwa $\frac{1}{2}\%$ höher als ohne Korrektur. Ein Maximalwert folgt aus sechs Verbrennungen mit nicht entgastem Kobalt, bei denen stets eine geringfügige Silikatbildung zu beobachten war. Verbrennung von Wasserstoff und Bildung von Silikat erhöht die Bildungswärme. Der so gefundene Maximalwert beträgt 57,54 kcal. Die Bildungswärme liegt also zwischen den Grenzen 56,9 und 57,5 kcal. Als wahrscheinlichsten Wert nehmen wir (für etwa 20°) $+57,2 \pm 0,2$ kcal an, der genau in der Mitte zwischen dem oberen und dem unteren Grenzwert liegt und der durch unseren sichersten Versuch gestützt wird. Für konstanten Druck folgt $+57,5 \pm 0,2$ kcal, also ein um 1,4 kcal niedrigerer Wert als für NiO.

Eine Kontrolle durch Lösen von Metall und von reinem Oxyd in Salzsäure (wie bei FeO, wo der mit einer Unsicherheit von etwa 1% behaftete „Bombenwert“ genau bestätigt werden konnte) ist in Aussicht genommen, ebenso die Nachprüfung der Zahlen für MnO und NiO.

Auffällig ist, daß THOMSEN für Kobalt eine um 1,1 kcal höhere Lösungswärme in Salzsäure findet als für Nickel. (In der Ausgabe letzter Hand, übersetzt von I. TRAUBE, 1906, sind die beiden Zahlen versehentlich vertauscht!) Auch aus diesem Grunde ist die Reaktion mit Salzsäure nachzuprüfen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die uns zuteil gewordene Unterstützung.

Braunschweig, Technische Hochschule, physikalisch-chemisches Institut, 16. November 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1930.

Über die Umsetzung von Magnesiumsalzen mit Calciumcarbonat bei erhöhtem Dampfdruck

Von E. SAUER und J. HUTER

Mit 3 Figuren im Text

Die Reaktionen, die zur Ausfällung der Härtebildner im Dampfkessel führen, sind häufig zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht worden; dagegen ist nur wenig bekannt über die gegenseitigen Einwirkungen von Calcium- und Magnesiumverbindungen aufeinander unter den Bedingungen von Druck und Temperatur, wie sie im Dampfkessel herrschen.

Wir finden Angaben von HOPPE-SEYLER¹⁾, der durch Umsetzung von Calciumcarbonat mit Magnesiumsalzen eine Synthese des Dolomits anstrebte. Auch spätere Forscher beschäftigen sich meist aus geologischem Interesse mit den Reaktionen von Calcium- und Magnesiumsalzen.

Bekanntermaßen erleiden Magnesiumsalze, besonders das Chlorid, wenn man es in festem, kristallwasserhaltigem Zustand auf höhere Temperaturen erhitzt, leicht eine Zersetzung in freie Säure und Hydroxyd; ganz allgemein wird angenommen, daß sich in verdünnt wäßriger Lösung bei erhöhtem Druck, also z. B. im Dampfkessel, ebenfalls diese Reaktion vollzieht. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß hier die hydrolytische Spaltung, z. B. für das Chlorid entsprechend der Gleichung:



bis zu einem beliebigen Grade von links nach rechts getrieben werden kann, solange die entstehende Salzsäure in der Lösung zurückbleibt. Eine völlige Zersetzung des Magnesiumchlorids wird also nur dann zu erwarten sein, wenn der Chlorwasserstoff dauernd aus der Lösung entfernt wird; durch einfaches Erhitzen zum Sieden, auch bei erhöhtem Druck, ist dies nicht zu erreichen. Es ist daher damit zu rechnen, daß reine Magnesiumchloridlösung bei höherer Temperatur zur Hauptmenge unzersetzt bleibt.

¹⁾ HOPPE-SEYLER, Z. d. Deutsch. Geol. Ges. 1875, 495.

Die folgenden Versuche lassen nun erkennen, daß das Verhalten von Magnesiumsalzen bei erhöhtem Dampfdruck ein durchaus unterschiedliches ist, je nachdem, ob gleichzeitig Carbonate anwesend sind oder nicht.

I. Versuchsanordnung

Als Reaktionsbehälter diente ein schmiedeeiserner Autoklav mit Bronzedeckel. Außer den üblichen Armaturen waren bei diesem ein Ventil zum Dampfablassen und außerdem je ein Ventil zur Entnahme von filtrierten und unfiltrierten Wasserproben mit anschließenden Kühlern vorhanden, letztere verhinderten Verluste durch Verdampfen beim Ablassen der Proben. Ein weiteres Ventil diente zum Anschluß der elektrisch angetriebenen Speisepumpe.

Die Calciumbicarbonatlösung wurde in bekannter Weise durch Einleitung von Kohlendioxyd in eine wäßrige Aufschlämmung von Calciumcarbonat hergestellt. Alle Konzentrationen sind der Einfachheit halber in deutschen Härtegraden ($^{\circ}\text{d}$) oder äquivalenten Mengen angegeben.

Zur Anheizung des Autoklaven auf die Versuchstemperatur wurde im allgemeinen etwa 1 Stunde benötigt, der Beginn des eigentlichen Versuchs ist auf den Kurvenbildern durch eine Senkrechte zur Abszissenachse angedeutet.

2. Verhalten reiner Lösungen von Calciumbicarbonat und Magnesiumsalzen bei erhöhtem Dampfdruck

Versuch 1. Eine Calciumbicarbonatlösung von 15°d wurde auf 15 atü erhitzt und von Zeit zu Zeit Proben entnommen; man erhielt für den Calciumgehalt die in Fig. 1a dargestellten Werte. Die Hauptmenge des Bicarbonats fällt unter Entwicklung von Kohlendioxyd schnell als Carbonat aus, es verbleibt eine konstante Restkonzentration von etwa 2°d .

Versuch 2. Fig. 1b gibt das Verhalten einer Magnesiumsulfatlösung wieder, die bei 15 atü gleichmäßig verdampft und durch Nachpumpen frischer Lösung dauernd ersetzt wurde. Der Magnesiumgehalt steigt durchaus proportional der zugeführten Magnesiumsulfatmenge an.

Versuch 3. Eine 0,1%ige Lösung von Magnesiumchlorid wurde 6 Stunden im Autoklaven auf 15 atü erhitzt, wobei kein Wasser verdampft wurde. Je nach 2 Stunden wurden Proben von je 100 cm^3 entnommen und ihr Gehalt an Magnesium bestimmt. Die Konzentration an Magnesiumion bleibt während der gesamten Versuchsdauer völlig konstant (Fig. 1c).

Daraus ist zu schließen, daß ein Zerfall des Magnesiumchlorids

ebenso auch des Magnesiumsulfats in erheblicher Menge bei dem angewandten Druck nicht eintritt, da andernfalls ein Niederschlag von Magnesiumhydroxyd zu beobachten wäre und die gelöste Menge des Magnesiums entsprechend zurückgehen müßte. Dies bestätigt vollkommen die eingangs gemachte Annahme.

3. Umsetzung von Magnesiumsulfat mit Calciumbicarbonat

Versuch 4. 4 Liter einer Lösung, die einen Calciumbicarbonatgehalt entsprechend 20° d und einen Magnesiumsulfatgehalt entsprechend 10° d enthielt, wurden auf 15 atü erhitzt, je nach 2 Stunden Proben entnommen und auf Calcium-, Magnesium- und Sulfationen untersucht. Gleichzeitig wurde dauernd Wasser verdampft und durch frische Lösung ersetzt (vgl. Tabelle 1 und Fig. 2).

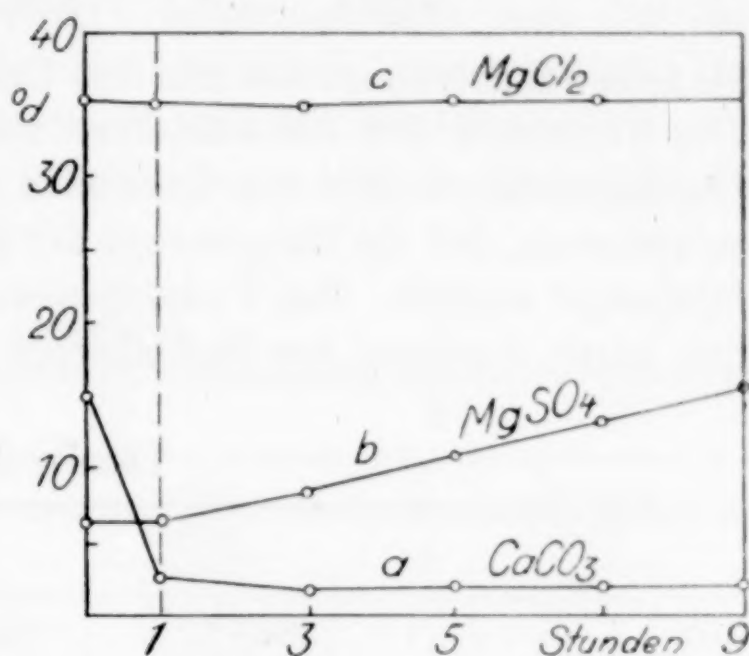


Fig. 1

Tabelle 1

Versuchs- dauer in Stdn.	Ca ⁺⁺ ° d	Mg ⁺⁺ ° d	SO ₄ ⁼⁼ ° d
1	9,39	1,72	10,37
3	7,68	0,35	6,16
5	6,25	0,50	4,69
7	6,25	0,41	4,62
9	6,20	0,62	4,69

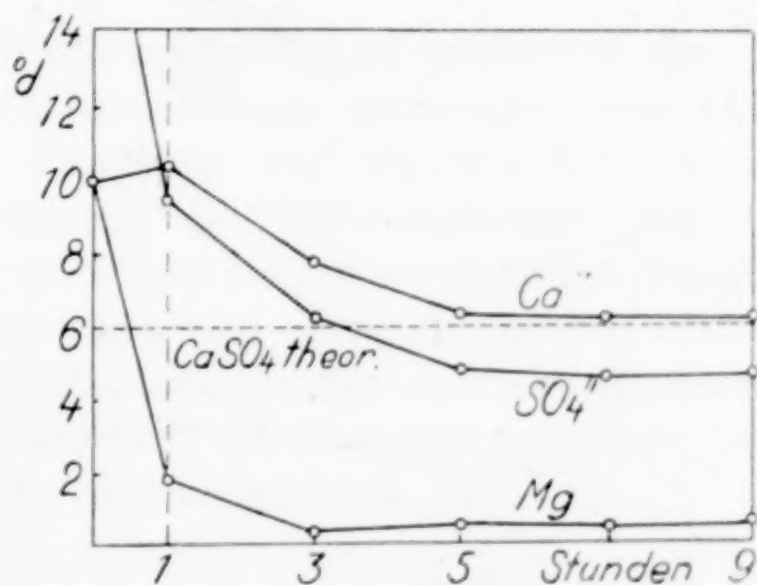
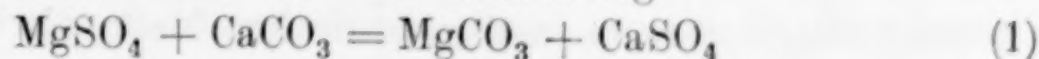
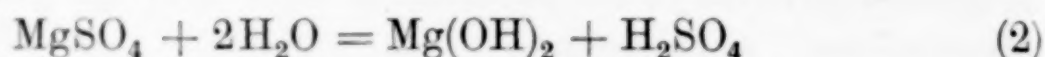


Fig. 2

Beim gemeinsamen Erhitzen von Calciumbicarbonat- und Magnesiumsulfatlösungen erhalten wir also ein vollkommen verändertes Bild für die in Lösung befindlichen Mengen von Calcium-, Magnesium- und Sulfation gegenüber den Kurven in Fig. 1 für das Verhalten der getrennten Lösungen. Die Calciumkurve entspricht nicht mehr einem Gehalt der Lösung an Calciumcarbonat, sondern dem wesentlich stärker löslichen Calciumsulfat. Man könnte daher auf die Umsetzung



schließen, doch ist ein solcher Verlauf unwahrscheinlich. Es ist vielmehr anzunehmen, daß bei der hydrolytischen Spaltung entsprechend der Gleichung



die freie Schwefelsäure sich mit dem Calciumcarbonat umsetzt. Durch den Verbrauch der Schwefelsäure muß sich in Gleichung (2) das Gleichgewicht dauernd von links nach rechts verschieben, es ist dann zu erwarten, daß die Hauptmenge des Magnesiums als schwerlösliches Hydroxyd ausfällt. Das Vorhandensein des letzteren wurde tatsächlich durch Analysen der Bodenkörper erwiesen (Tabelle 2 und 3).

Tabelle 2

a		b	
CaO	33,85 %	CaCO ₃	54,42 %
MgO	21,47	CaSO ₄	8,16
Fe ₂ O ₃	3,86	Fe ₂ O ₃	3,86
CO ₂	25,21	MgCO ₃	2,45
SO ₃	4,80	Mg(OH) ₂	29,37
H ₂ O	10,54	H ₂ O	1,47

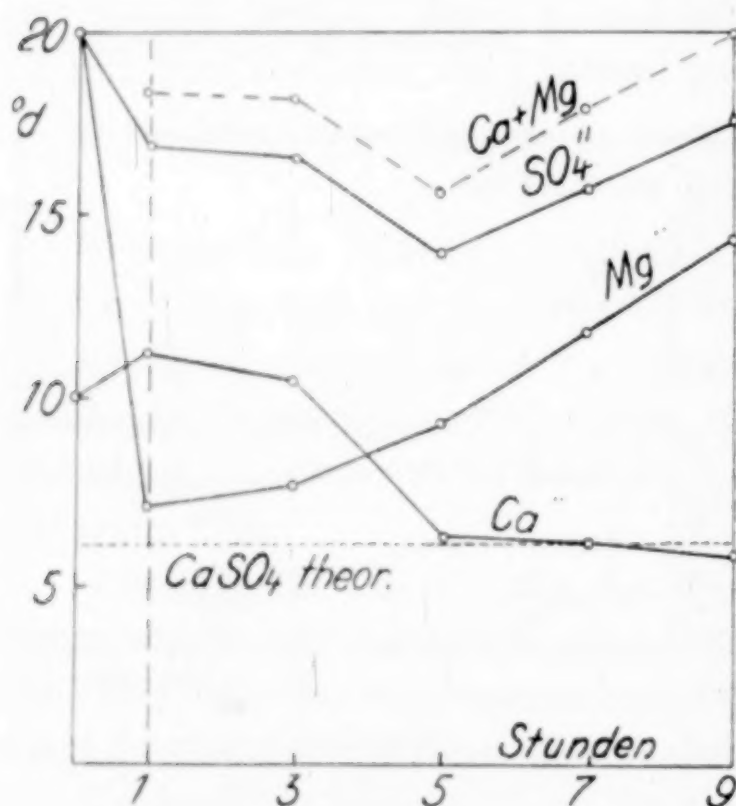


Fig. 3

Tatsächlich enthält der Rückstand fast die Gesamtmenge des Magnesiums als Hydroxyd, außerdem Calciumsulfat, wie dies die Theorie erfordert; daneben jedoch auch viel Calciumcarbonat, welches von dem anfänglichen Überschuß an Bicarbonat herrührt. Die relativ geringe Menge an Calciumsulfat ist darauf zurückzuführen, daß ein großer Teil desselben zur Sättigung der Lösung verbraucht wird.

Versuch 5. Versuchsanordnung wie bei 4), nur ist die Konzentration des Gemisches 10° d Calciumbicarbonat und 20° d Magnesiumsulfat (Fig. 3). Die Calciumkurve entspricht im weiteren Fortgang des Versuches durchaus der Löslichkeit des Calciumsulfats. Der Magnesiumgehalt der Lösung steigt stark an und zwar in dem Maße, als Magnesiumsulfat

dem Autoklaven zugeführt wird. Der Überschuß des letzteren verdeckt hier die geringe Löslichkeit des Hydroxyds vollständig. Die SO_4 -Kurve liegt sehr hoch, sie entspricht in allen Punkten der Äquivalentsumme von $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$, besonders wenn man für Magnesiumhydroxyd noch eine gewisse Löslichkeit berücksichtigt. Der getrocknete, von hohem Eisengehalt gefärbte Rückstand hatte die folgende Zusammensetzung, das Magnesium ist in überwiegender Menge als Hydroxyd anwesend.

Tabelle 3

a		b	
CaO	7,47 %	CaSO ₄	18,18 %
MgO	34,69	MgCO ₃	3,03
Fe ₂ O ₃	26,19	MgSO ₄	2,47
CO ₂	1,58	Mg(OH) ₂	46,89
SO ₃	12,31	Fe ₂ O ₃	26,19
H ₂ O	18,59	H ₂ O	4,11

4. Umsetzung von Magnesiumsalzlösungen mit festem Calciumcarbonat

Es erschien wünschenswert, festzustellen, ob nicht nur Bicarbonatlösung, sondern auch festes Calciumcarbonat zur Reaktion herangezogen wird.

Versuch 6. In 4 Liter Wasser wurden 24 g kristallisiertes Magnesiumsulfat gelöst und 10 g Calciumcarbonat eingetragen, dies entspricht einem äquivalenten Verhältnis von $\text{Mg}:\text{Ca} = 2:1$, damit sollte eine quantitative Umsetzung des Calciumcarbonats erreicht werden. Das Gemisch wurde auf 15 atü erhitzt, zur kräftigen Durchmischung dauernd Wasser verdampft und durch Einpumpen wieder ergänzt. Nach 7stündiger Versuchsdauer beträgt die Calciumkonzentration 7,8° d; die Lösung ist also mit Calciumsulfat gesättigt. Der Rückstand zeigte nachstehende Zusammensetzung (Tab. 4):

Tabelle 4

CaO	25,09 %
MgO	21,99
Fe ₂ O ₃	3,54
CO ₂	0,47
SO ₃	38,52
H ₂ O	10,60
Mg(OH) ₂	29,23

Tabelle 5

CaC	2,48 %
MgO	61,38
Fe ₂ O ₃	3,19
CO ₂	0,73
SO ₃	—
H ₂ O	26,95
Mg(OH) ₂	87,14

Der Rückstand ist fast völlig carbonatfrei; damit ist erwiesen, daß auch das feste Calciumcarbonat genau so wie die Bicarbonat-

lösung sich mit Magnesiumsulfat umsetzt, vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit lebhaft bewegt wird. Das Verhältnis von 1 Mg(OH)_2 zu 1 CaSO_4 ist theoretisch 1:2,42. Im vorliegenden Fall wurde gefunden 1:2,09, letzterer Wert kommt dem theoretischen erheblich näher als die früher gefundenen Zahlen, weil beim vorliegenden Versuch bei gleichem Flüssigkeitsvolumen mit viel höherer Konzentration an festen Stoffen gearbeitet wurde als früher; der prozentuale Anteil an gelöstem Calciumsulfat ist deshalb nur gering.

Der Versuch läßt erkennen, daß es keine Schwierigkeiten bereitet, auf diesem Wege größere Mengen von Magnesiumsulfat in das Hydroxyd umzusetzen. Wollte man ein solches Verfahren als technischen Prozeß ausüben, dann wäre die Anwesenheit von Calciumsulfat störend. Diese könnte vermieden werden, durch Verwendung von Magnesiumchlorid, wobei als Nebenprodukt das leichtlösliche Calciumchlorid zu erwarten ist.

Versuch 7. Reaktionsgemisch: 4 Liter Wasser, 120 g Magnesiumchlorid kristallisiert, 50 g Calciumcarbonat, $\text{Mg:Ca} = 2:1$. Dampfdruck 15 atü, Versuchsdauer 6 Stunden. Die Lösung wurde dauernd im Sieden gehalten, um gute Durchmischung zu erzielen. Der entweichende Dampf enthielt große Mengen von Kohlendioxyd; die Zusammensetzung des Rückstands gibt Tabelle 5 wieder. Die Umsetzung ist selbst bei der relativ hohen Konzentration an Magnesiumchlorid eine fast vollständige, der feste Rückstand besteht überwiegend aus Magnesiumhydroxyd.

Sicherlich ist es möglich, durch Anwendung unangreifbarer Gefäße, durch intensiveres Auswaschen und durch Aufsuchen der günstigsten Versuchsbedingungen die Ausbeute noch zu steigern.

Zusammenfassung

Magnesiumsalze starker Säuren erleiden beim Erhitzen in verdünnt wäßriger Lösung auf Drucke bis 15 atü keine erhebliche Zersetzung.

Ist jedoch gleichzeitig Calciumbicarbonatlösung oder festes Calciumcarbonat anwesend, so tritt ein weitgehender Zerfall des Magnesiumsalzes unter Abscheidung von Magnesiumhydroxyd ein.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1930.

Über die Polythermen der ternären Systeme, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbildner enthalten. III.

VON A. BENRATH

Mit 6 Figuren im Text

Das System $\text{MnSO}_4\text{--Tl}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Daß der Manganthalliumschönit, dem die Zusammensetzung $\text{MnSO}_4\cdot\text{Tl}_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zukommt, existiert, ist von F. R. MALLET¹⁾ nachgewiesen worden. Später habe ich mit H. HAMACHER und H. WEILAND²⁾ die Zustandsisotherme bei 30° ausgearbeitet und gezeigt, daß das Existenzgebiet dieses Doppelsalzes sehr klein ist.

Um ausreichende Unterlagen für die Konstruktion der Polytherme zu erhalten, untersuchte ich noch eine Anzahl von Isothermen zwischen 0° und 100°.

Tabelle 1 gibt die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Werte, auf Grund derer die x -Polytherme (Fig. 1a) und die x - m -Polytherme (Fig. 1b) zwischen 0° und 100° aufgebaut wurde.

Das schmale Feld des nicht kongruent löslichen Manganthalliumschönits verschwindet also bei etwa 30°. Es wird durch das Feld des dem Langbeinit entsprechenden Doppelsalzes $2\text{MnSO}_4\cdot\text{Tl}_2\text{SO}_4$ abgelöst, das mit steigender Temperatur schwerer löslich wird, so daß sein Existenzgebiet sich so stark ausbreitet, daß es oberhalb von 66° kongruent löslich ist.

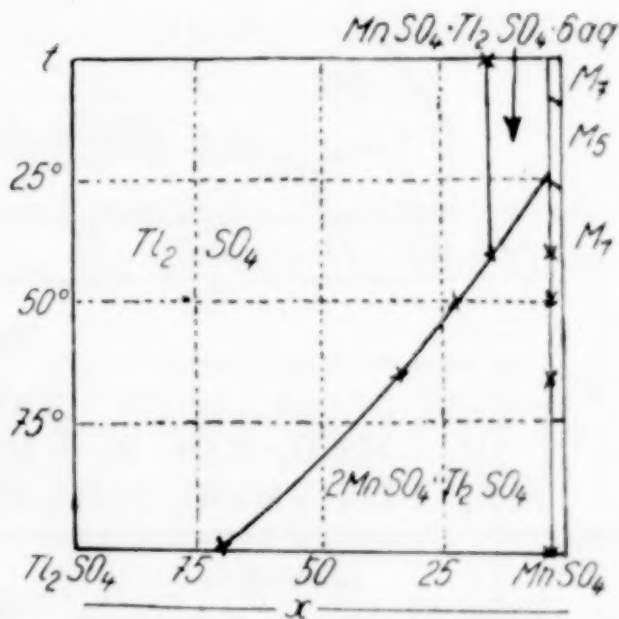


Fig. 1a

¹⁾ F. R. MALLET, Proc. Chem. Soc. 18 (1902), 198; Soc. 81 (1902), 1546.

²⁾ A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 21.

Ein dem Leonit oder dem Löweit entsprechendes Doppelsalz entsteht nicht.

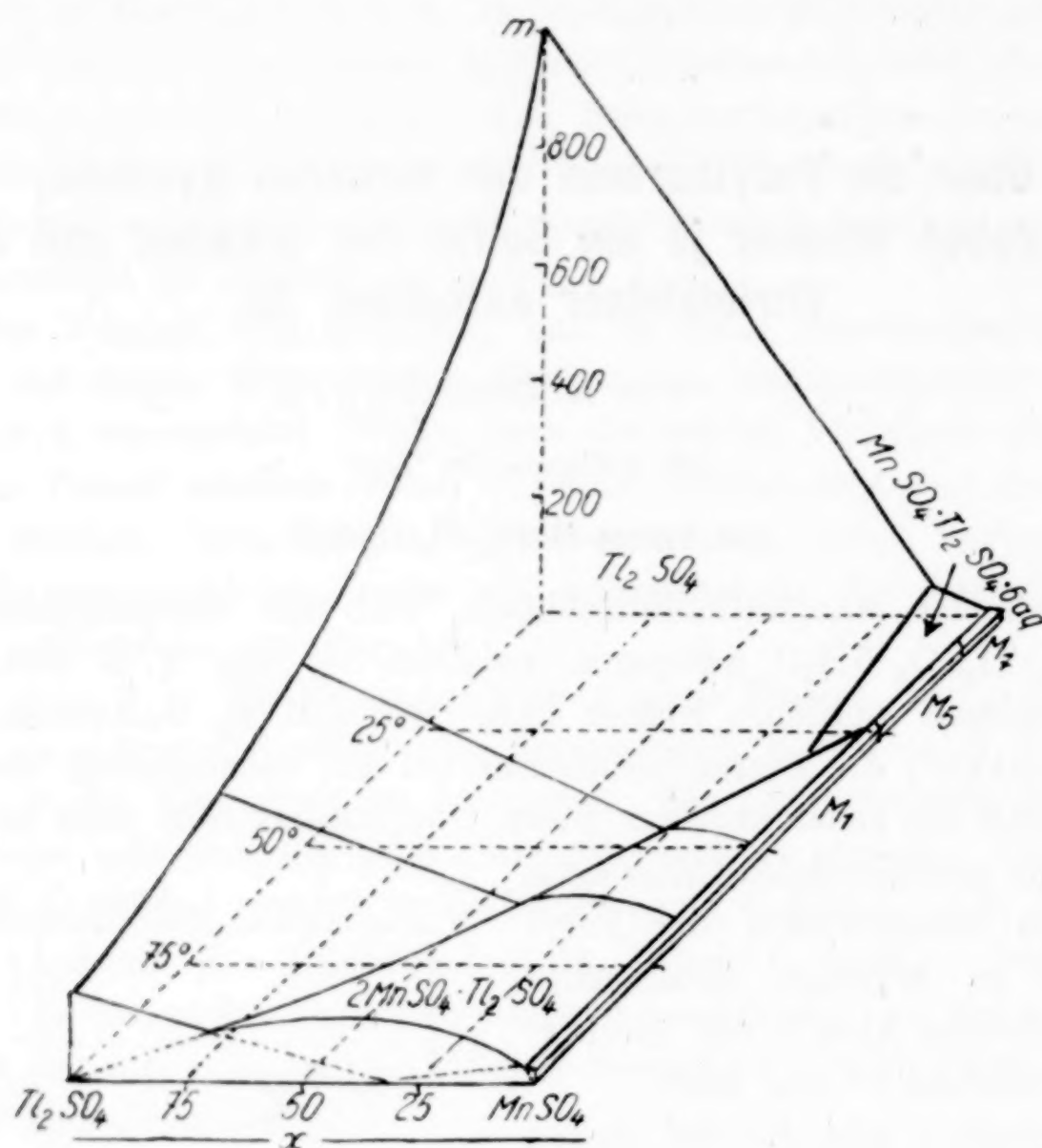


Fig. 1 b

Tabelle 1

$M_1 = \text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $M_5 = \text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $M_7 = \text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Sch} = \text{MnSO}_4 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{L} = 2\text{MnSO}_4 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4$.

t^0	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	Gewichtsproz.		x - m -Darst.		Gewichtsproz.		x - m -Darst.		
	MnSO ₄	Tl ₂ SO ₄	x (Tl)	m	MnSO ₄	Tl ₂ SO ₄	x (Tl)	m	
0	3,88	9,85	11,3	65,3					Tl ₂ SO ₄ + Sch.
	34,4	3,26	2,77	14,75					Sch. + M ₇
8	14,2	6,0	11,2	41,8					Tl ₂ SO ₄ + Sch.
25	38,6	3,2	2,44	12,3					L + M ₅
30	27,14	11,08	10,85	17,0	31,8	53,5	33,3	2,57	Tl ₂ SO ₄ + L
	31,21	9,32	8,20	14,65	23,95	42,5	35,15	7,77	Sch. (metast.)
	28,91	7,39	7,58	17,08	35,4	43,4	26,75	3,62	L
	38,42	2,52	1,93	12,65	40,25	32,15	19,14	4,54	L + M ₁
40	21,85	13,05	15,16	21,21					Tl ₂ SO ₄ + L
	27,92	5,43	5,41	18,95	34,3	49,3	30,0	2,8	L
	36,78	3,62	2,76	13,21	49,35	3,15	1,6	6,8	L + M ₁

Tabelle 1 (Fortsetzung)

t°	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	Gewichtsproz.		x - m -Darst.		Gewichtsproz.		x - m -Darst.		
	MnSO ₄	Tl ₂ SO ₄	x (Tl)	m	MnSO ₄	Tl ₂ SO ₄	x (Tl)	m	
50	4,38	10,08	40,74	97,0					Tl ₂ SO ₄
	8,50	11,37	27,18	56,6					Tl ₂ SO ₄
	13,77	13,38	22,46	34,35					Tl ₂ SO ₄ + L
	22,45	9,07	10,80	22,5	33,4	48,1	29,7	3,2	L
	30,14	4,58	4,35	17,42	35,25	41,85	26,21	4,03	L
	35,41	2,83	2,33	14,31	42,93	3,32	2,26	10,27	L + M ₁
66	7,23	12,80	34,58	56,75					Tl ₂ SO ₄
	8,85	14,75	33,2	48,4	2,3	88,1	92,1	2,8	Tl ₂ SO ₄ + L
	9,07	11,81	28,12	52,7	31,0	48,4	32,5	3,88	L
	15,01	7,65	13,23	37,51	30,5	46,8	32,2	4,23	L
	20,24	5,84	7,94	27,9	32,2	46,6	29,9	3,86	L
	34,57	2,06	1,75	15,12	43,6	17,1	10,46	6,63	L + M ₁
100	2,14	17,28	70,7	92,2	13,7	75,7	62,4	2,45	L + Tl ₂ SO ₄
	2,49	16,06	67,25	93,4	32,8	55,5	33,6	1,99	L
	4,29	7,25	33,55	114,8	24,7	42,4	33,9	4,4	L
	6,25	4,97	19,22	96,2	27,5	42,2	30,7	6,2	L
	7,56	4,75	15,78	82,2	32,2	50,0	30,49	3,22	L
	24,17	2,33	2,8	24,42	52,0	2,8	1,58	7,96	M ₁ + L

Die Analysen wurden in der Weise durchgeführt, daß in einer Probe das Gemisch der Sulfate, in einer zweiten das Thallium als Jodür bestimmt wurde.

Das System MnSO₄-(NH₄)₂SO₄-H₂O

Für dieses System lagen mehrere wertvolle Vorarbeiten vor. SCHREINEMAKERS¹⁾ hat die Isothermen bei 25° und 50°, und CAVEN und JOHNSTON²⁾ haben diejenige bei 0° ermittelt. Ich habe mich durch Stichproben davon überzeugt, daß ich mit meiner Arbeitsmethode dieselben Werte bekam wie diese Forscher, so daß ich deren Ergebnisse ohne weiteres zur Konstruktion der Polytherme benutzen konnte. Hinzugefügt wurden die Isotherme bei 100° und einige Werte bei 12,5° und bei 40°. Tabelle 2 gibt die so gefundenen Werte. Sch bedeutet MnSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O, L =

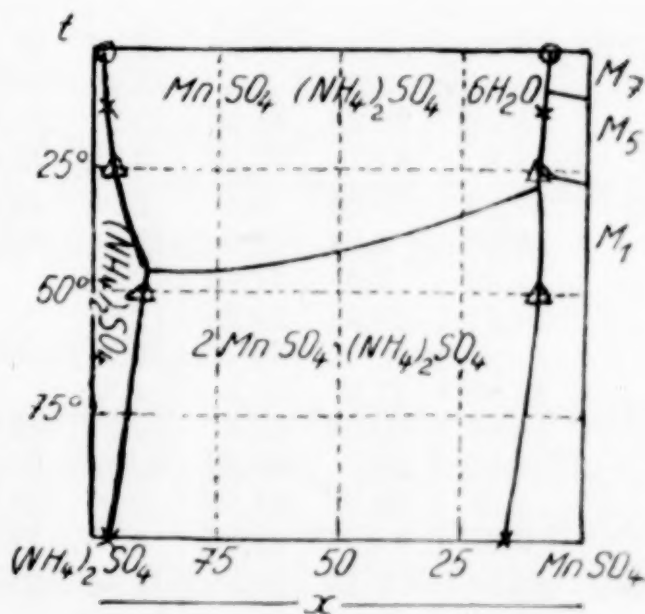


Fig. 2a

¹⁾ F. A. H. SCHREINEMAKERS, Chem. Weekbl. 6 (1909), 131.

²⁾ R. M. CAVEN u. W. JOHNSTON, Soc. 1927, 2358.

$2\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $M_1 = \text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_5 = \text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $M_7 = \text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

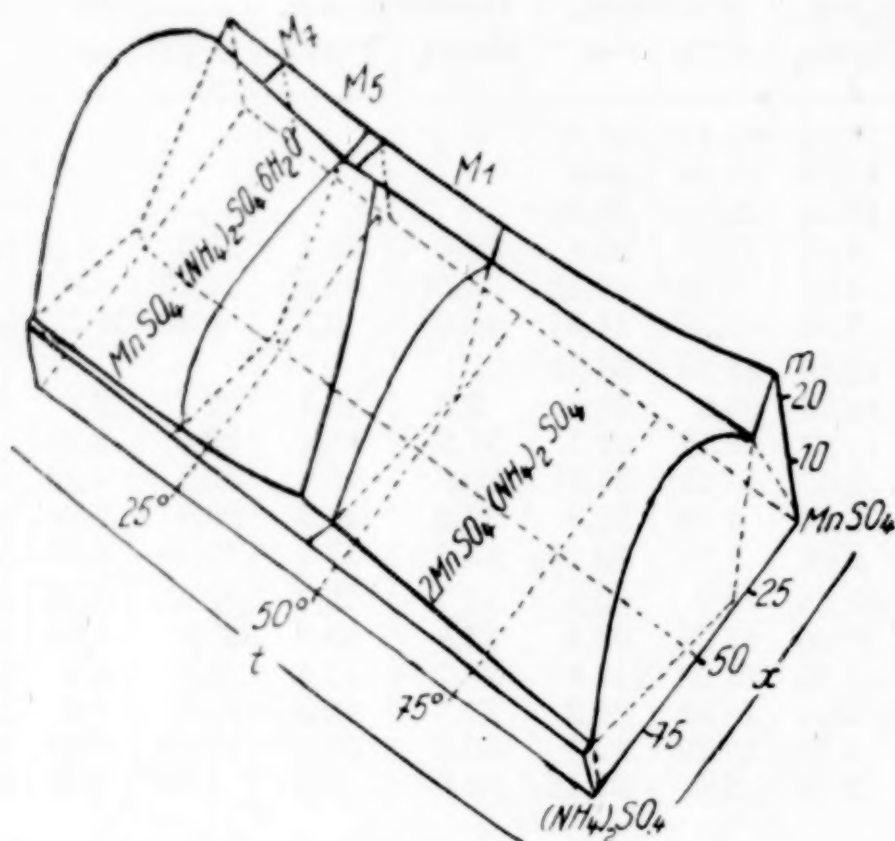


Fig. 2 b

Tabelle 2

t°	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	Gewichtsproz.		x - m -Darst.		Gewichtsproz.		x - m -Darst.		
	MnSO ₄	Am ₂ SO ₄	x (Am)	m	MnSO ₄	Am ₂ SO ₄	x (Am)	m	
12,5	36,9	3,17	8,96	12,45	52,2	9,07	16,52	5,12	M ₅ + Sch
	34,91	3,24	9,6	13,46	33,97	23,1	43,82	5,92	Sch
	3,29	21,23	84,96	25,31	27,00	27,7	53,95	6,48	Sch
	1,2	41,75	97,56	9,75	22,41	59,26	75,12	1,71	Sch + Am ₂ SO ₄
40	37,39	1,76	5,1	12,98	48,4	1,61	3,62	8,35	M ₁
	35,23	4,84	13,6	12,34	50,2	15,64	26,3	4,23	L
	31,32	7,6	21,98	12,78					L
	28,61	10,33	29,25	12,69					L
			50	12,5					L + Sch
	17,89	17,8	53,3	14,2					Sch
	14,77	19,98	60,4	14,57	32,05	29,89	51,6	4,82	Sch
	7,99	29,7	80,98	12,46	28,95	32,8	56,5	4,83	Sch
	4,26	40,75	91,63	9,07	31,97	31,89	54,25	4,52	Sch
	3,80	41,81	92,65	8,83	11,48	70,0	87,46	1,70	Sch + Am ₂ SO ₄
100	25,96	3,45	14,17	19,80	50,0	14,13	24,5	4,55	M. + L
	23,81	3,91	25,8	21,45					L
	18,47	5,49	25,4	25,6	55,41	25,23	34,2	1,92	L
	10,04	10,62	55,8	29,44	52,52	27,49	37,5	2,0	L
	5,15	25,35	84,93	17,09	57,3	29,4	37,0	1,23	L
	2,83	39,19	94,07	10,2	50,2	33,5	43,4	1,54	L
	2,19	43,5	95,79	8,77	50,44	34,8	44,0	1,37	L
	1,66	50,15	97,11	6,85	7,49	77,8	92,24	1,28	L + Am ₂ SO ₄

Andere als die von SCHREINEMAKERS dargestellten Salze konnte ich nicht finden. Bei 40° stieß das Feld des Schönits deutlich an das des Langbeinit an. Die Grenzlinie der beiden Felder ließ sich also extrapolieren. Tabelle 2a gibt die extrapolierten Werte:

Tabelle 2a

$x(\text{Am}_2\text{SO}_4)$	m	t°	$x(\text{Am}_2\text{SO}_4)$	m	t°
20	12	33	60	10,8	41
30	12,6	37	70	9,6	42,5
40	12,6	39,5	80	9,2	43,6
50	12,5	40	90	7,0	46

Aus den in den Tabellen 2 und 2a angeführten und den von SCHREINEMAKERS und CAVEN angegebenen Werten, die für die x - m -Darstellung umgerechnet wurden, lassen sich die in den Fig. 2a und 2b gegebenen Zustandsdiagramme konstruieren. Fig. 2a gibt die x - t -Darstellung, Fig. 2b die x - m - t -Darstellung.

Der Schönit ist also zwischen 0° und 40°, der Langbeinit zwischen 37° und 100° kongruent löslich.

Die von MULDER¹⁾ für das Ammoniumsulfat und die von COTTRELL²⁾ für das Mangansulfat aufgestellten Löslichkeitspolythermen wurden übernommen. Die von SCHREINEMAKERS, CAVEN und mir gefundenen Werte fügen sich gut in die von COTTRELL gezeichnete Kurve ein. Ebenso wie COTTRELL habe auch ich in mehreren Versuchen nachgewiesen, daß das käufliche Tetrahydrat des Mangansulfats sich bei 25° in das Pentahydrat verwandelt, wenn man lange genug rührt, und daß die untere Grenze für das Monohydrat 27° ist. Sollte also das Tetrahydrat nicht völlig instabil sein, so könnte sein Beständigkeitsbereich nur zwischen 25° und 27° liegen. COTTRELL's Kurve wird also den Tatsachen in glücklicher Weise gerecht.

Das System $\text{MnSO}_4\text{-Rb}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

In der Literatur sind drei Doppelsalze von Mangan- und Rubidiumsulfat angegeben, nämlich der Schönit, $\text{MnSO}_4\cdot\text{Rb}_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ³⁾, der Löweit, $\text{MnSO}_4\cdot\text{Rb}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾ und der Langbeinit $2\text{MnSO}_4\cdot\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ⁵⁾. Mir ist es nicht gelungen, den von WYROUBOFF fest-

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen (1923), I, 669.

²⁾ F. G. COTTRELL, Journ. phys. Chem. 4 (1900), 637.

³⁾ E. WYROUBOFF, F. L. PERROT, Abegg's Handbuch IV (2) S. 751.

⁴⁾ A. E. TUTTON, Soc. 63 (1893), 337.

⁵⁾ E. WYROUBOFF, l. c.

gestellten Löweit zu erhalten, während die beiden anderen Salze leicht entstehen, weil sie kongruent löslich sind. Löslichkeitsbestimmungen lagen für das System noch nicht vor. Ich mußte deshalb einige Isothermen untersuchen, wobei ich aber nur die unumgänglich nötigen Versuche anstellte, weil der hohe Preis des Rubidiums Salzes berücksichtigt werden mußte.

Tabelle 3 gibt die bei den Löslichkeitsbestimmungen gefundenen Werte, Fig. 3a die x -Polytherme und Fig. 3b die x - m -Polytherme. Sowohl in der Tabelle als auch in den Figuren bedeutet Rb = RbSO_4 , $M_1 = \text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_5 = \text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $M_7 = \text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Sch = $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, L = $2\text{MnSO}_4 \cdot \text{Rb}_2\text{SO}_4$.

Tabelle 3

t^0	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	Gewichtsproz.		x - m -Darst.		Gewichtsproz.		x - m -Darst.		
	MnSO ₄	Rb ₂ SO ₄	x (Rb)	m	MnSO ₄	Rb ₂ SO ₄	x (Rb)	m	
0	1,69	26,51	39,63	33,8	16,75	49,2	62,4	6,41	Rb + Sch
	6,32	10,83	49,92	55,75	21,6	38,2	50,0		Sch
	9,3	8,95	35,25	47,7	19,3	30,9	47,5	11,37	Sch
	33,4	4,8	7,59	14,35	39,79	15,71	16,07	7,59	Sch + Mn ₇
25	3,03	33,47	86,4	24,3	4,25	54,35	77,4	8,74	Rb + Sch
	3,77	32,73	84,7	23,9	18,64	46,1	58,3	6,65	Rb + Sch
	26,93	10,67	18,45	15,85	27,95	33,95	40,7	6,78	Sch
	37,5	3,3	4,74	12,6	40,6	7,0	8,9	9,86	Sch + M ₁
40	32,05	5,50	5,82	15,9	40,2	21,0	22,82	6,27	L
	24,02	6,17	12,68	21,29	36,62	25,73	28,45	6,16	L
	14,8	13,21	34,7	28,03	39,52	36,63	34,38	3,32	L
	7,72	25,34	65,0	24,75	37,95	42,05	38,55	2,72	L
	5,11	33,49	78,9	21,45	32,4	41,7	42,1	3,88	L
55	29,0	3,58	6,52	18,25	38,5	21,6	24,1	6,6	L
	20,56	5,77	13,52	25,95	37,5	28,1	29,8	5,41	L
	11,60	10,55	34,19	37,09	32,34	30,52	34,8	6,28	L
	5,72	23,95	70,02	30,6	34,45	38,20	38,55	4,09	L
	4,08	30,75	81,05	25,5	28,12	39,48	44,7	5,35	L
60	3,17	39,33	87,6	19,0	2,25	82,75	95,4	2,56	L + Rb
75	30,8	2,97	5,16	17,16	41,42	6,86	8,57	9,58	M ₁ + L
	29,25	2,81	5,15	18,41	34,56	12,99	17,52	10,51	L
	7,59	9,61	41,72	53,19	31,96	28,74	33,75	6,84	L
	2,31	26,48	86,4	34,55	26,42	37,28	44,4	6,42	L
	2,12	45,56	92,6	15,78	1,83	83,87	96,2	2,44	L + Rb
100	22,65	2,26	5,36	26,49	36,35	20,46	24,43	7,55	L
	3,91	9,09	58,92	76,9	29,56	28,64	35,4	7,56	L
	1,76	20,74	87,9	44,9	27,41	37,49	42,71	5,94	L
	1,34	31,96	93,1	28,86	19,15	39,71	54,0	8,31	L

Die in der x - m - t -Darstellung konstruierten Existenzfelder der beiden Doppelsalze schneiden sich in einer Kurve, deren einzelne Punkte durch folgende Koordinaten bestimmt sind.

Tabelle 3a

x	t	m	x	t	m
10	28,5	15	50	31	23
20	29	21	60	31,5	22
30	29	23	70	32,5	19
40	29,5	23	80	33	18

Da demnach der Langbeinit zwischen etwa 30° und 100° beständig ist, so kann bei 60° kein dem Löweit entsprechendes wasserhaltiges Doppelsalz auftreten. Diese Angabe WYROUBOFF's muß demnach auf einem Irrtum beruhen.

Thallium-, Ammonium- und Rubidiumsulfat verhalten sich also gegen Mangansulfat ganz gleichartig, während Kaliumsulfat zwar auch einen Langbeinit, aber keinen Schönit bildet. Dafür treten bei dem Kaliumsulfat Leonit und Löweit auf.

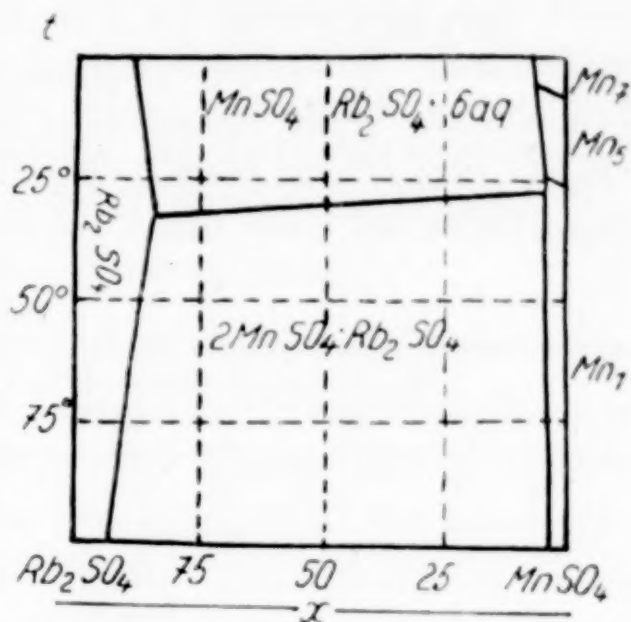


Fig. 3a

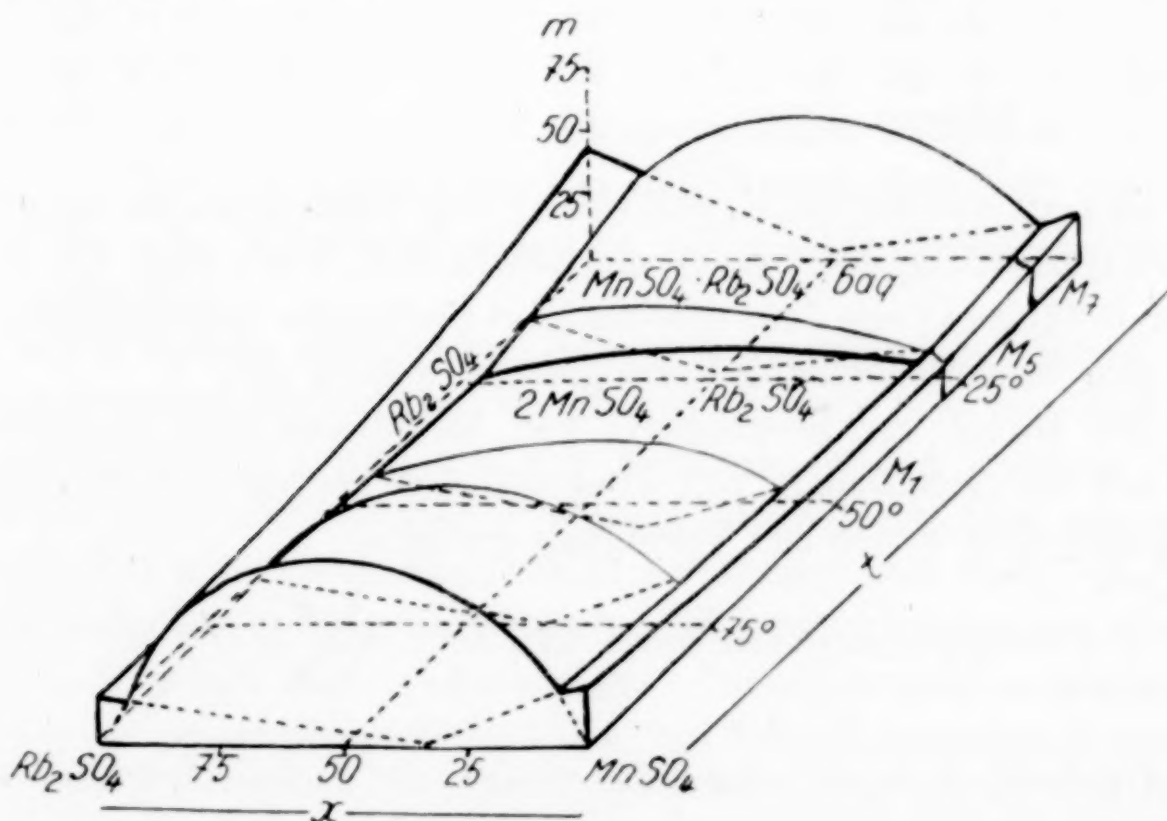


Fig. 3b

Das Cäsiumsulfat, das ich wegen seines hohen Preises noch nicht genauer untersuchen konnte, bildet mit dem Mangansulfat einen

Schönit¹⁾, der bis nahezu 80° beständig ist und oberhalb dieser Temperatur in ein niederes Hydrat übergeht. Ein Langbeinit entsteht auch bei 100° nicht.

Tabelle 4 gibt eine Zusammenstellung der zwischen 0° und 100° in Gegenwart der Mutterlauge beständigen Doppelsalze des Mangansulfats (Mn) mit den Alkalisulfaten (A). In jeder Rubrik gibt die obere Zeile das Existenzgebiet des Salzes in Gegenwart der Lösungen wechselnder Zusammensetzung, die untere das Gebiet kongruenter Löslichkeit. Völlig inkongruent löslich sind demnach die Salze $\text{MnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Das Verhalten der Cäsiumdoppelsalze ist noch nicht geklärt.

Tabelle 4

	$\text{Mn} \cdot \text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in °	$\text{Mn} \cdot \text{A} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in °	$\text{Mn} \cdot \text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in °	$\text{Mn} \cdot 3\text{A}$ in °	$2\text{Mn} \cdot \text{A}$ in °
Na			7—100 23—60	26—100 27—100	
K		0—40 Inkongr.	34—74 78—63		25—100 46—100
Rb	0—33 0—31				28—100 29—100
Cs	0— etwa 80	etwa 80—100			
Am	0—46 0—40				28—100 38—100
Tl	0—40 Inkongr.				25—100 66—100

Es liegt auf der Hand, daß solche Untersuchungen für die präparative Herstellung von Salzen unerläßlich sind, wenn diese Art chemischer Betätigung aus dem Stadium des Probierens herausgeführt und auf eine wissenschaftliche Basis gestellt werden soll.

Die Mittel zur Beschaffung von Rubidium- und Cäsiumsulfat hat mir die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

¹⁾ J. LOCKE, Am. Chem. Journ. **27** (1902), 455; A. E. TUTTON, Soc. **63** (1893), 337.

Aachen, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1930.

Spektralanalytische Untersuchungen zur chemischen Mikroanalyse

X. Mitteilung

Die Verwendung von Hochfrequenz zur Funkenerzeugung; der quantitative Nachweis kleinster Quecksilbermengen

VON W. GERLACH UND E. SCHWEITZER

Mit 9 Figuren im Text

Es ist im allgemeinen mit keinen besonderen Schwierigkeiten verbunden, auf spektroskopischem Wege sehr kleine Stücke, Splitter oder Körnchen eines Metalls durch die Erzeugung ihrer Funkenspektren auf die Zusammensetzung oder auf Zusätze quantitativ zu untersuchen. Das zu analysierende Metallteilchen¹⁾ wird z. B. einfach in ein nach Fig. 1a zugerichtetes Röhrchen aus reinem Gold eingesetzt und wie ein Edelstein gefaßt. Als Gegenelektrode dient gleichfalls eine reine Goldelektrode. Der Dampfdruck des gefaßten Körnchens soll bei gleicher Temperatur möglichst größer sein, als der der Fassung, also der Goldelektrode, damit der Funke von der Gegenelektrode möglichst wenig und von dem Probestückchen möglichst viel verdampft. Das vom Probestückchen herrührende Spektrum läßt sich mit Hilfe von vergleichenden²⁾ und absoluten³⁾ Methoden quantitativ auswerten.

Sollen Spuren metallischen oder nichtmetallischen Pulvers oder Schlamm untersucht werden, so wird das Pulver bzw. der Schlamm mit wenig Filtrierpapier, das mit Kochsalz leitend gemacht wird, verrieben und daraus ein kleiner Knäuel gemacht, der dann mit einem Glasröhrchen auf einer Kadmiumelektrode festgehalten wird⁴⁾ (Fig. 1b). Mittels dieser Methode versuchten wir auch geringe Spuren von Quecksilber in Flüssigkeiten nachzuweisen. Diesen wurde zunächst ein Kupfersalz zugesetzt; durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wurden

¹⁾ W. GERLACH u. E. SCHWEITZER, Die chemische Emissionsspektralanalyse, L. Voss, Leipzig 1930, 31, im folgenden mit l. c. bezeichnet.

²⁾ W. GERLACH, Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1925), 383.

³⁾ E. SCHWEITZER, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 127.

⁴⁾ l. c., S. 34.

dann Kupfer und Quecksilber ausgefällt und abfiltriert.¹⁾ Die Flächen des Filters, auf denen sich die Rückstände (bestehend aus Quecksilbersulfid und Kupfersulfid) befanden, wurden ausgeschnitten, mit Säure oder Salzlösung leitend gemacht und zu einem kleinen Knäuel

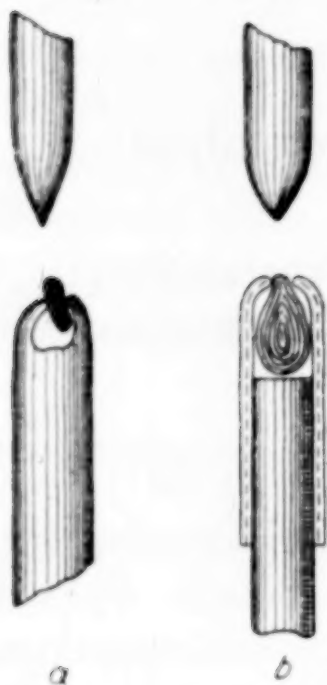


Fig. 1. a) Fassung kleiner Splitter,
b) Fassung von Filtern mit Niederschlägen

gepreßt. Mit dieser Filtermethode konnten 50 bis 100 γ am Auftreten der Quecksilberlinie $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ gerade noch erkannt werden. Für unsere Zwecke erwies sich diese Empfindlichkeit des Nachweises unzureichend. Ferner konnten auch keine quantitativen Ergebnisse erzielt werden, da das Intensitätsverhältnis der Quecksilberlinie 2537 zu den benachbarten Kupferlinien nicht reproduzierbar war. Die auffällig niedrigere Absolutempfindlichkeit des Verfahrens wird hauptsächlich dadurch bedingt, daß der Funke das Knäuel rasch verkohlt und zerstäubt, und deshalb die Ausnützung des Niederschlages im Vergleich zu festen Elektroden oder auch zu Lösungen eine sehr schlechte ist. Schließlich sind auch die Emissionszentren des Probematerials vielfach durch Filterfasern und Glas verdeckt.

Mit Hilfe einer neuen Funkenanordnung, die wir im folgenden beschreiben, ist es nun gelungen, diese Schwierigkeiten zu beseitigen und Methoden auszuarbeiten, die gestatten, geringe Rückstände und Niederschläge auf Filtern, sowie sehr dünne Metallfolien quantitativ zu untersuchen.

I. Die Hochfrequenzfunkenstrecke

An Stelle der bisher üblichen direkten Anregung der Spektren durch kondensierten Funken wird eine reine Hochfrequenzentladung benutzt. Wir bedienen uns hierzu der in Fig. 2 skizzierten Schaltungsweise zur Erzeugung hochfrequenter Ströme. In dem großen Transformator T_1 (Induktorium mit einer Schlagweite von 500 mm) werden mit einem rotierenden Gasunterbrecher U sehr kräftige Induktionsströme erzeugt, welche die zwei Kondensatoren T von je 6000 cm Kapazität aufladen; in der Plattenfunkenstrecke F wird eine kondensierte Entladung hervorgerufen. Die in dem Schwingungskreis erregten Hochfrequenzströme werden in dem Hochfrequenztransformator T_2

¹⁾ F. GROMANN hat ein Verfahren angegeben, Quecksilber in Lösungen direkt nachzuweisen. Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 257.

im Verhältnis 1:5 (150:750 Windungen) transformiert. In seinem Sekundärkreise liegt die Analysenfunkkenstrecke K . Durch Abstimmung der Kapazitäten wird erreicht, daß an der Hochfrequenzfunkenstrecke K ein sehr kräftiger, heller und klatschender Funke übergeht.

Metalle als Elektroden geben bei kurzen Expositionszeiten fast ebenso kräftige Linienspektren wie im gewöhnlichen kondensierten

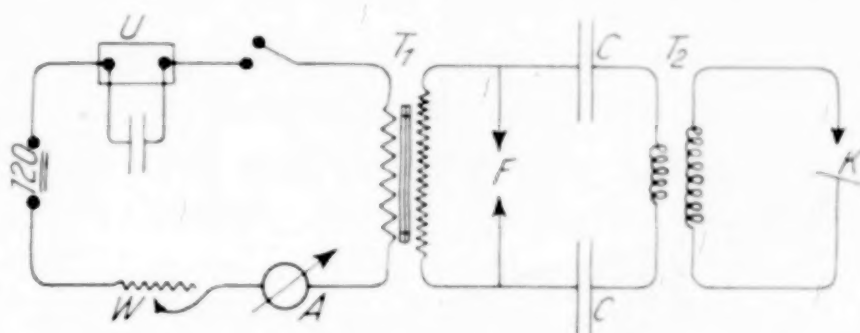


Fig. 2. Hochfrequenzfunkenerrregung. U Unterbrecher im Primärkreis des offenen Transformators T_1 , F Löschfunkenstrecke, CC Kapazität, T_2 Hochfrequenztransformator, K Analysenfunkkenstrecke

Funken. Der Charakter dieser Spektren ist „bogenähnlich“¹⁾; die Funkenlinien sind stark unterdrückt. Die Elektrodenenden müssen aber in der Hochfrequenzfunkenstrecke recht nahe aneinandergebracht werden, da die Metallspektren nur in nächster Nähe der Elektrodenenden intensiv erregt werden. Die Erwärmung und der Materialverbrauch in dem Hochfrequenzfunken ist wesentlich geringer als im kondensierten Funken. Während bei der normalen kondensierten Entladung verhältnismäßig große Teilchen des Elektrodenmaterials abgerissen und aus der Funkenbahn geschleudert werden, ohne vollkommen zu verdampfen und dadurch zur Lichtemission beizutragen, ist die Ausnutzung des verdampfenden Materials bei der Leuchterregung im Hochfrequenzfunken sehr viel besser. Gerade diese Tatsache macht den Hochfrequenzfunken zu der geeignetsten Lichtquelle für die Zwecke der Mikroanalyse. Es soll hierbei noch darauf hingewiesen werden, daß man die gleichen Wirkungen dadurch nicht erreichen kann, daß man den kondensierten Funken durch einen vorgeschalteten großen Widerstand schwächt; denn hierbei treten Bandenspektren auf, die durch ihre große Intensität und Ausdehnung stören.

¹⁾ Im Münchener Institut wird eine systematische Untersuchung verschiedenartiger Hochfrequenzfunken für ihre Anwendung zu den Problemen der Emissionsspektralanalyse durchgeführt.

In Fig. 3 ist nun die Hochfrequenzfunkenstrecke gezeichnet, die wir bei den Untersuchungen von Filterrückständen verwandt haben. Die obere Gegenelektrode *a* besteht aus Zink. Ihr gegenüber steht ein Metallteller *b*, der — um Lichtverluste zu vermeiden — so geneigt ist, daß seine Ebene etwa durch den unteren Rand der (den Funken auf dem Spalt des Spektrographen) abbildenden Linse hindurchgeht.

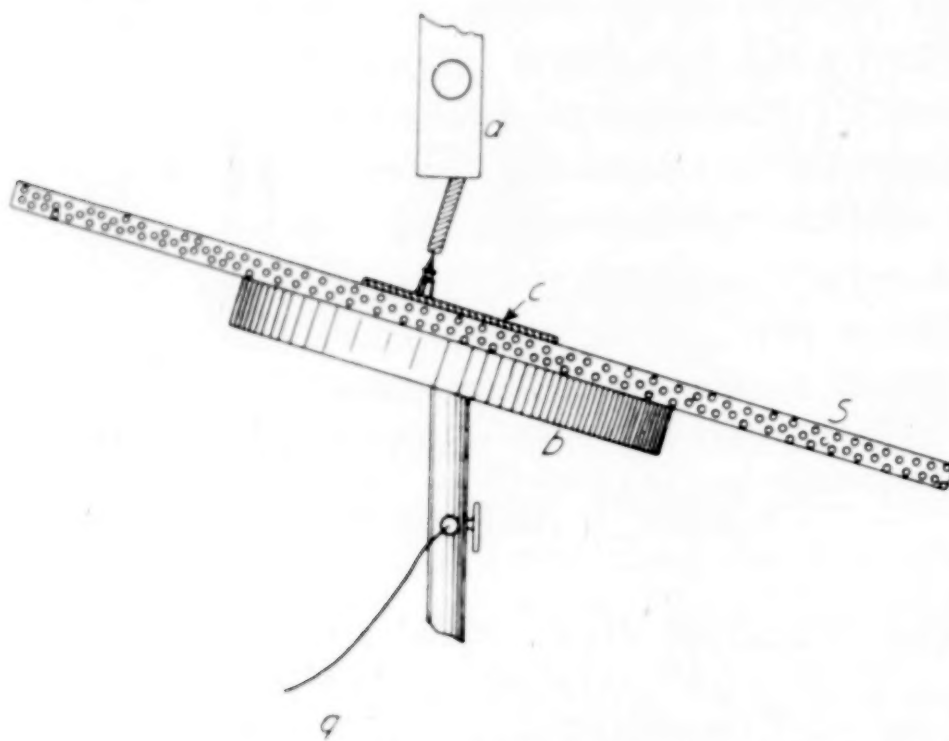


Fig. 3. Analysenfunkenstrecke mit Dielektrikum *S*
a Gegenelektrode, *b* Metallteller, *c* Filter mit Substanz

Der Teller trägt die Stromzuführung. Das zu untersuchende leitend gemachte Filter wird auf eine 1—2 mm starke Glas- oder Quarzplatte *S* gelegt. Die Platte mit dem darauf liegenden Filter wird nun auf den Metallteller gelegt und kann auf ihm beliebig verschoben werden, so daß jede Stelle des Filters der Zinkelektrode gegenübergestellt werden kann. Das Bewegen der Platte mit der Hand ist vollkommen ungefährlich, da die Hochfrequenzströme für den Organismus unschädlich sind. Beim Einschalten des Stromes geht ein kräftiger Funke von der Zinkelektrode nach dem Filter über. Denn die Glasplatte hindert den Stromdurchgang praktisch gar nicht, da das leitende Filter und der Teller mit der Glasplatte als Dielektrikum einen Kondensator¹⁾ bilden, der trotz seiner kleinen Kapazität wegen der hohen Frequenz dem Strom keinen wesentlichen Widerstand entgegensetzt. Das ist ein ganz besonderer Vorteil des Hochfrequenzfunkens.

¹⁾ Wenn das Filter kleiner als der Teller ist, sieht man bei richtiger Abstimmung auf der dem Teller gegenüberliegenden, vom Filter unbelegten Ringfläche der Glasplatte ein leuchtendes Funkenspiel.

Liegt nämlich das Filter auf einer Metallplatte, so wird es von dem Funken durchschlagen, es wird hauptsächlich das Spektrum des Metalltellers angeregt und das Filter selbst bald zerstört. Der Endpunkt des ziemlich geradlinigen Funkens auf dem Filter wird in die optische Achse des Kollimators des Spektrographen einjustiert und mit einer Quarzlinse oder besser einem Quarz-Steinsalz- oder Flußspatachromaten so auf den Spalt des Spektrographen abgebildet, daß gerade der für die Analyse in Betracht kommende ultraviolette Wellenlängenbereich ein scharfes Bild in der Ebene des Spaltes liefert. Diese Justierung muß natürlich vor dem Auflegen der zu analysierenden Substanz erfolgen, damit von ihr nichts verlorengeht.

II. Der Nachweis von Quecksilber nach Anreicherung in Filtrerrückständen

Um Quecksilber in Lösungen nachzuweisen, arbeitet man zweckmäßig folgendermaßen: Aus der zu untersuchenden Flüssigkeit wird das Quecksilber — wie oben angegeben — nach Zusatz von einer bestimmten Menge Kupfer, beispielsweise in Form von 20 mg Kupfersulfat, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und auf einem gewöhnlichen, glatten Filter so abfiltriert, daß der Rückstand etwa eine kreisförmige Fläche von 3—4 cm Durchmesser bedeckt. Das Filter mit dem schwarzen Rückstand von Kupfersulfid und Quecksilbersulfid wird auf einer Glasplatte ausgebreitet und mit etwas Wasser aufgeklebt. Dann befeuchtet man es mittels eines Glasstabes punktweise mit verdünntem Königswasser. An den schwarzen Stellen reagiert der Niederschlag sofort und färbt das Filter grün. Es bilden sich die Chloride. Man läßt nun das Filter eintrocknen und wiederholt das Abtupfen mit dem Königswasser. Noch in feuchtem Zustande wird das Filter auf der Glasplatte in die Funkenstrecke gebracht.

Während der Aufnahme — solange also der Funke nach dem feuchten Filter springt — wird die Glasplatte mit dem Filter auf dem Teller kontinuierlich fortgeschoben, bis die ganze Filterfläche einmal abgefunkt ist. An den befunkten Stellen wird das Papier des Filters aufgerauht; die Fasern richten sich nach oben. Ist das ganze Filter abgefunkt, so befeuchtet man es wieder mit verdünntem Königswasser und drückt die hochstehenden Fasern gleichzeitig mit einem reinen Glasstab nieder. Durch diese Regenerierung des Filters kann das Abfunken so lange fortgesetzt werden, bis das Filter zu dünn geworden und alles Salz verfunkt ist.

In der Fig. 4 sind vier Spektren abgebildet. Die Spektren sind aufgenommen von vier Filtern, auf denen sich je 20 mg Kupfersulfid

befanden. Auf dem ersten Filter waren 2 mg, auf dem zweiten 0,2 mg und auf dem dritten 0,02 mg Quecksilbersulfid zugesetzt.¹⁾ Das vierte Filter enthielt kein Quecksilber. Bei einem Filter mit 0,004 mg

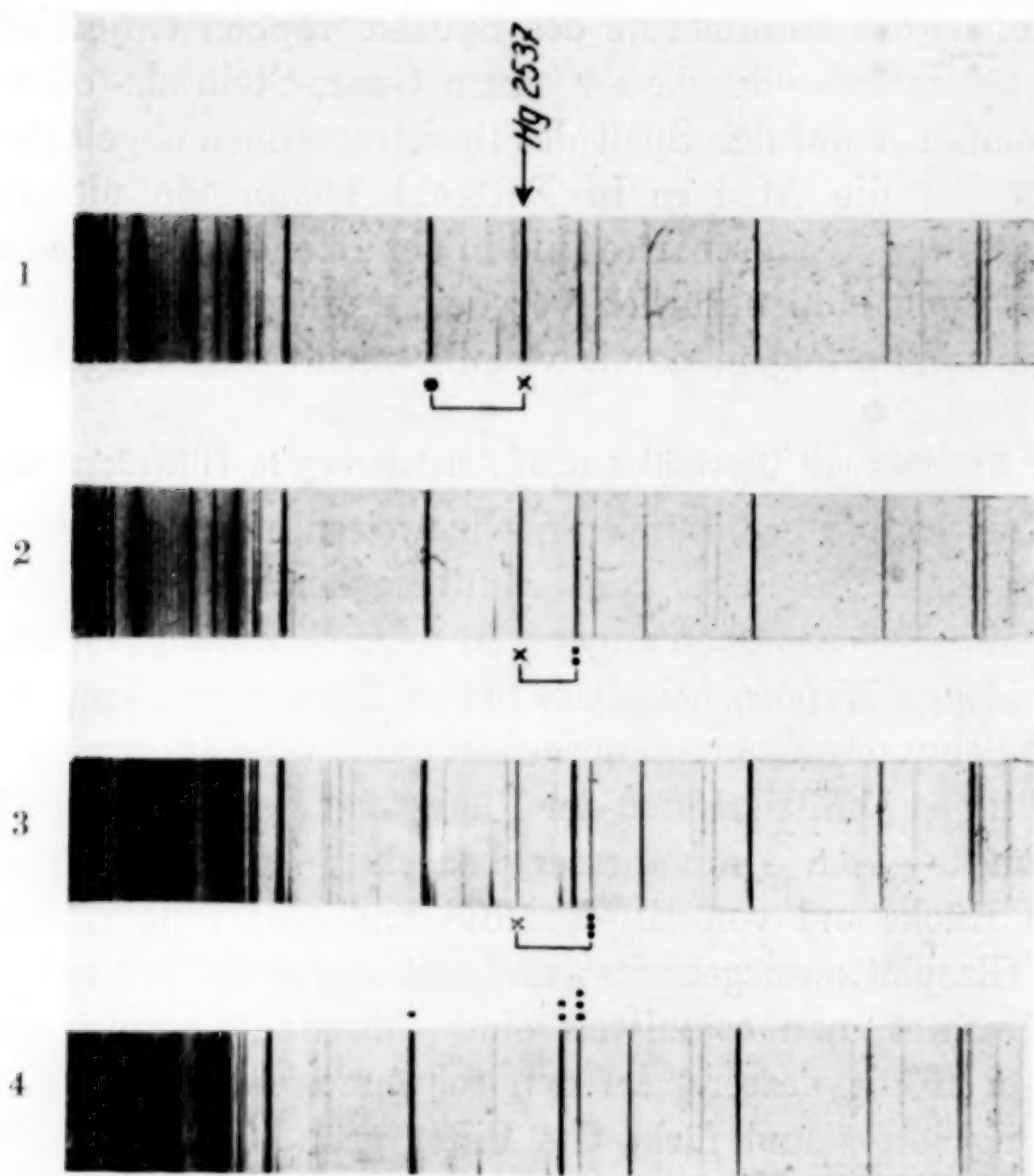


Fig. 4. Spektrogramme von CuS + HgS in Filterniederschlägen

Aufnahme 1: 18 mg CuS + $2 \cdot 10^{-3}$ g HgS,

„ 2: 18 mg CuS + $2 \cdot 10^{-4}$ g HgS,

„ 3: 18 mg CuS + $2 \cdot 10^{-5}$ g HgS,

„ 4: 18 mg CuS

x Hg 2537 wird verglichen mit den Cu-Linien; · Cu 2618; : Cu 2502; : Cu 2492

Quecksilbersulfid (hier nicht abgebildet) ist die Quecksilberlinie noch gut erkennbar. Mit unserem Spektrographen vom Öffnungsverhältnis 1:10 lassen sich also mit der Methode noch weniger als 4% Quecksilber nachweisen.

¹⁾ Die Abfunkdauer ist nur bei dem dritten Spektrum (0,02 mg HgS) voll ausgenutzt; das zweite und vor allem das erste Spektrum wurde kürzer belichtet. Man vergleiche daher die Quecksilberlinie 2537 nur mit den benachbarten Kupferlinien und achte nicht auf die absoluten Intensitäten.

Von besonderer Bedeutung für die absolute Empfindlichkeit dieses Verfahrens — und dies gilt generell für jede spektroskopische Mikroanalyse — ist die Lichtstärke des Spektrographen. Je lichtstärker der Spektrograph ist, desto geringer ist die absolute Substanzmenge, die verfunkt werden muß. Zur vollen Ausnutzung der Öffnung des Spektrographen wird bei spektrographischen Mikroanalysen der Funke stets auf den Spalt des Spektrographen scharf abgebildet, obwohl die Spektrallinien dann auf der Platte infolge der stigmatischen Abbildung eine ungleichmäßige Schwärzung in ihrer Längsrichtung bekommen und der Intensitätsvergleich der Linien dadurch etwas erschwert wird. Man erkaufte eine höhere qualitative Nachweisempfindlichkeit durch eine gewisse Herabsetzung der Genauigkeit der quantitativen Bestimmung. Die Empfindlichkeit der Mikroanalyse wächst *ceteris paribus* quadratisch mit dem ausgenutzten Strahlungswinkel und dem Öffnungsverhältnis des Spektrographen. Dabei ist allerdings noch vorausgesetzt, daß die Substanzmenge (der Filterrückstand) stets gleich dicht (mg/cm^2) auf dem Filter sitzt. Bei abnehmender Substanzmenge muß also auch das Filter kleiner werden. Ist dies nicht mehr der Fall, so wird auf dem dünner besetzten Filter nach der Behandlung mit dem Königswasser eine zu verdünnte Lösung abgefunkt und die Quecksilberlinie 2537 verschwindet möglicherweise im spektralen Untergrund¹⁾.

Die Auswertung der Platten geschieht nach dem Vergleichsverfahren.²⁾ Man stellt sich eine Eichplatte her, indem man die Spektren bekannter Mischungen $\text{CuS} + \text{HgS}$, welche in die Filter eingerieben werden, photographiert. Man vergleicht auf Analysen- und Eichplatte die Hg-Resonanzlinie 2537 mit den benachbarten, reichlich vorhandenen Kupferlinien. Es ist dabei empfehlenswert, einigermaßen homologe Linien zu wählen, z. B. in der Nähe von 2537 die Cu-Linien: 2618; 2548; 2520; 2502; 2492.

Die erreichbare Genauigkeit des Verfahrens ist kleiner als bei der gewöhnlichen quantitativen Analyse von homogenen Metallstücken, wo man ohne photometrische Auswertung mit einem Fehler von $\pm 10\%$ der Absolutmenge der Verunreinigung oder des Zusatzes rechnen kann. Werden die Bedingungen der elektrischen Anordnung und die Behandlungsweise des Filters bei den Eich- und Analysen-

¹⁾ Vergleiche die Ausführungen über die Nachweisbarkeit einer Spektrallinie l. c., S. 15.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1925), 383; ferner Z. Metallk. **20** (1928), 24; l. c., S. 60.

aufnahme einigermaßen eingehalten und wird das Filter immer gut durchfeuchtet, so ist die Genauigkeit etwa $\pm 25\%$. Bei den außerordentlich kleinen Quecksilbermengen genügt diese Genauigkeit aber in den meisten Fällen. Es ist z. B. wohl praktisch ausreichend, den Quecksilbergehalt von 1 Liter Lösung mit $10\gamma \pm 3\gamma$ anzugeben.

III. Spektralanalytischer Nachweis von Quecksilber nach elektrolytischer Abscheidung

Im Anschluß an dieses mikroanalytische Verfahren, das eine einigermaßen quantitative Untersuchung von sehr geringen Filterrückständen ermöglicht, ohne daß dieselben vom Filter abgelöst werden müssen, haben wir noch eine weitere mikroanalytische Methode für einen Quecksilbernachweis ausgearbeitet, der bei höchster Empfindlichkeit (Nachweisbarkeit) gleichzeitig mit großer Genauigkeit durchgeführt werden kann. Das Verfahren basiert gleichfalls auf der Verwendung der geschilderten Hochfrequenzfunkenstrecke.

E. BAYLE und L. AMI¹⁾ haben sehr kleine Mengen von Metallen in Lösungen dadurch nachgewiesen, daß sie auf der Spitze einer sonst gut isolierten Elektrode das in Lösung befindliche Metall elektrolytisch niederschlugen und den Niederschlag an der Spitze abfunkten. Quantitative Ergebnisse lassen sich mit dem Verfahren wohl kaum erzielen, da der für die Anwendung der relativen Methode erforderliche Vergleich der Spektrallinien der abgeschiedenen Substanz mit den Linien der Grundelektrode nicht angängig ist.²⁾ Denn zu Beginn des Funkens wird hauptsächlich das Spektrum des Niederschlages angeregt, während nach dessen Verfunkung nurmehr das Grundmetall seine Linien emittiert. Dafür konnten aber BAYLE und AMI die kleinsten Mengen bestimmen, die spektrographisch gerade noch nachweisbar sind. Natürlich ist gerade diese Aussage in hohem Maße von der Lichtstärke des Spektrographen abhängig.

Zum quantitativen mikroanalytischen Nachweis von Quecksilber verwenden wir gleichfalls die Methode der elektrolytischen Abscheidung, aber wir schlagen das in einer Lösung etwa vorhandene Quecksilber nicht auf der Spitze einer Metallelektrode, sondern auf einer $\frac{1}{100}$ mm dicken, sehr reinen Zinnfolie nieder.

Zunächst kann durch die große Oberfläche der Folie die Abschei-

¹⁾ E. BAYLE u. L. AMI, *Compt. rend.* **185** (1927), 268.

²⁾ Eine quantitative Bestimmung aus der Bestimmung der absoluten Intensität einer Spektrallinie ist aber höchst schwierig, vielfach unmöglich.

dungszeit erheblich verkürzt werden, ohne eine zu hohe Stromdichte zu verwenden; dies ist für die Praxis von Bedeutung.

Das Quecksilber, das sich auf der Zinnfolie niederschlägt, bleibt aber nicht auf der Oberfläche sitzen, sondern diffundiert sofort in das Innere der Folie und verteilt sich im Zinn ganz gleichmäßig. Da die Diffusionsgeschwindigkeit von Quecksilber in Zinn verhältnismäßig groß ist, durchdringt das Quecksilber in wenigen Minuten die dünne Schicht vollständig. Nach Beendigung der Elektrolyse haben wir also eine Zinnfolie, in der mehr oder weniger Quecksilber gleichmäßig verteilt ist. Die Zinnfolie wird nun zur weiteren Untersuchung auf eine große dünne Glasplatte gelegt und in der beschriebenen Hochfrequenzfunkenstrecke unter dauerndem Verschieben der Glasplatte abgefunkt. Während der gewöhnliche kondensierte Funke die Folie sofort verbrennt, zersetzt und zerstört, beobachtet man selbst bei sehr starkem Hochfrequenzfunken in der Aufsicht kaum eine Veränderung der Folie; in der Durchsicht aber bemerkt man, daß die Folie von einer Unzahl kleiner Löcher durchsiebt ist. An diesen Löchern ist das Zinn mit dem Quecksilber in den Funken hineinverdampft. In Fig. 5 ist eine direkte photographische Kopie von einer derartig befunkteten Folie wiedergegeben.

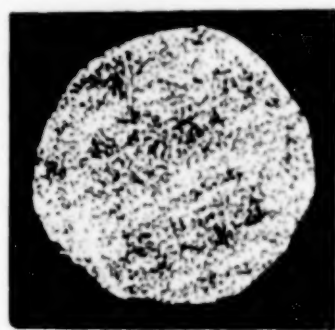


Fig. 5. Photokopie einer im Hochfrequenzfunken abgefunkteten Sn-Folie von 0,01 mm Dicke

Wir haben früher¹⁾ gezeigt, daß beim Abfunken von Legierungen bestehend aus Zinn und Quecksilber von der Form: $\text{Sn} + 1\% \text{ Hg}$ bis $\text{Sn} + 0,001\% \text{ Hg}$ kein bevorzugtes Verdampfen von Quecksilber eintritt, solange der Funke nach dem festen Kristallgitter schlägt, d. h. solange der Funke noch auf keine Schmelze trifft. Ist aber das Verhältnis des in die Funkenbahn dampfenden Quecksilbers zum Zinn unabhängig von den meist unkontrollierbaren Bedingungen der elektrischen Funkenentladung, so ist die Analyse von Zinn auf Quecksilber nach dem Vergleichsverfahren quantitativ durchführbar. Es lassen sich noch 0,002 Gewichts-% Quecksilber in Zinn nachweisen. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 10\%$.

Die Zinnfolie wird nach erfolgter Abscheidung des Quecksilbers durch den Diffusionsprozeß von selbst zu einer homogenen Zinn-Quecksilberlegierung, deren Spektrum quantitativ ausgewertet

¹⁾ l. c., S. 115.

werden kann, zumal durch die Verwendung einer Folie, deren Oberfläche punktwise abgefunkt wird, eine gute Kühlwirkung erzielt wird. Die Möglichkeit der quantitativen Auswertung zeigt auch folgender Versuch: Von ein und derselben Folie wurde nacheinander eine Anzahl Spektren entworfen. In allen Spektren war das Intensitätsverhältnis der Quecksilberlinie 2537 zu den benachbarten Zinnlinien konstant, nur in dem letzten Spektrum war die Quecksilberlinie etwas schwächer. Bei der Aufnahme dieses Spektrums war aber auch nur noch ein ganz schwaches Gerippe der Folie zur Verfunktung übriggeblieben.

Sollen außerordentlich kleine Quecksilberspuren nachgewiesen werden, so nimmt man auch eine kleine Folie zur elektrolytischen Abscheidung. Damit nun die Kapazität des Funkenstreckenkondensators nicht zu klein wird, der Funke also nicht zu sehr geschwächt wird, klebt man um die kleine zu analysierende Folie herum aus Zinnfolie einen Ring, der die Folie an einigen Stellen berührt. Der Ring selbst wird bei der Aufnahme natürlich nicht abgefunkt.

Daß die Empfindlichkeit dieses Verfahrens außerordentlich groß ist, soll mit folgendem Beispiel belegt werden. Der Spektrograph hatte ein Öffnungsverhältnis 1 : 8. Das Öffnungsverhältnis wird durch Abbildung des Funkens auf den Spalt voll ausgenutzt. Es wurden Zinnfolien von 0,5 cm² Fläche und 0,01 mm Dicke mit verschiedenen Mengen Hg beschlagen. Unter 0,002 Gewichts-% Hg, bezogen auf die Zinnmasse, lag die Grenze der Nachweisbarkeit der Hg-Linie 2537. Da diese Zinnfolie etwa 3,5 mg wiegt, beträgt somit der noch quantitativ nachweisbare Quecksilberniederschlag $< 0,07 \gamma = 7 \cdot 10^{-8} \text{ g}$.

In Fig. 6 ist die erste Aufnahme das Spektrum einer Zinnfolie mit 20 γ abgeschiedenem Quecksilber, die zweite das Spektrum einer Zinnfolie mit Hg-freier Abscheidung. Die analysierten Lösungen enthielten gleichzeitig noch Kupfer, das sich ebenfalls auf den Zinnfolien niederschlug.

Zur quantitativen Auswertung der Analysenspektrogramme stellt man sich ein für allemal eine Reihe Eichsubstanzen her von der Form Sn + 1% Hg; Sn + 0,3% Hg; Sn + 0,1% Hg . . . bis Sn + 0,001% Hg, und vergleicht deren Spektren, die unter unveränderten Bedingungen aufgenommen sind, mit den Analysenspektrogrammen.

Es ist für das geschilderte Verfahren von großer Bedeutung, daß alles in Lösung befindliche Quecksilber auch auf der Zinnfolie ab-

geschieden wird. Dies muß von Fall zu Fall untersucht werden: Wir prüften dies beispielsweise dadurch, daß wir aus 10 cm^3 Wasser, in dem $10\text{ }\mu\text{g}$ Hg als Merkuracetat gelöst waren, das Quecksilber auf eine Zinnfolie von 40 mg niederschlugen. Die Elektrolyse dauerte 4 Stunden. Verließ die Abscheidung quantitativ, so mußten sich

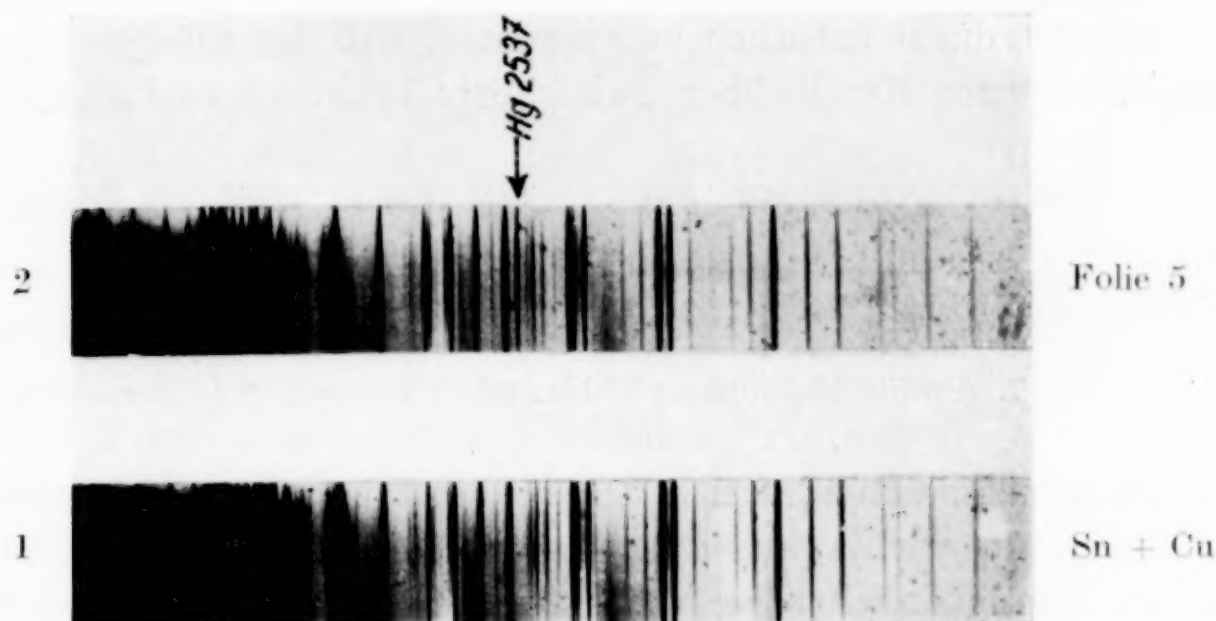


Fig. 6. Spektrogramm einer Zinnfolie mit elektrolytischem Kupfer- und Quecksilberniederschlag. 1. Sn + Cu, 2. Sn + Cu + $2 \cdot 10^{-5}\text{ g}$ Hg

relativ zum Zinn $0,025\%$ Quecksilber in der Folie befinden. Ein Vergleich des von der Folie aufgenommenen Spektrums mit dem Spektrogramm der synthetisch hergestellten Legierung Sn + $0,025\%$ Hg ergab in der Tat gleichen Quecksilbergehalt.

IV. Nachweis anderer Metalle nach der gleichen Methode

Die im vorhergehenden Abschnitt dargelegte Methode zur Bestimmung geringster Quecksilbermengen läßt sich nun ohne besondere Schwierigkeiten auch auf den Nachweis anderer Metalle erweitern. Bei der Methode von BAYLY und AMI ist — wie oben ausgeführt — das Intensitätsverhältnis homologer Linien des abgeschiedenen Metalls Z zu der Elektrodensubstanz G eine unkontrollierbare, abnehmende Funktion der Abfunktionszeit und ermöglicht deshalb keine quantitative Auswertung. Erfolgt aber die Abscheidung nicht auf den Spitzen von Elektrodenstäbchen, sondern auf dünnen Folien, so läßt sich bei Beachtung einiger Vorsichtsmaßregeln eine recht gute quantitative Analysierung durchführen. In Fig. 7a ist ein Schnitt durch eine $\frac{1}{25}\text{ mm}$ dicke Zinnfolie stark vergrößert gezeichnet, auf der irgendein Metall Z abgeschieden ist. Der übergewende Funke

gräbt Löcher in die Folie und nach einer gewissen Zeit wird auch bei ständiger Verschiebung der Glasplatte die Folie an Z verarmen. Ist aber die Folie so dünn, daß jeder Einzelfunke die Folie vollständig durchlöchert (Fig. 7b), daß also die ganze Dicke der Folie gleichzeitig verdampft, so ist das Verhältnis von Z zu G im Funken und im Spektrum unabhängig von der Zeit.

Es ist dabei natürlich angenommen, daß die Flächendichte des abgeschiedenen Metalls überall gleich ist. Praktisch sind aber etwaige



Fig. 7. Profile abgefunkter Folien mit Niederschlag (schematisch)

Ungleichmäßigkeiten in der Abscheidung von untergeordneter Bedeutung, da wir ja bei unserer Methode während des Abfunkens durch kontinuierliches Verschieben der Folie über die ganze Fläche integrieren.

Über die erforderliche Mindestdicke der Folie läßt sich noch sagen: Je leichter das Metall, aus dem die Folie besteht, verdampft, und je energischer die Entladung ist, desto dicker kann sie gewählt werden. Bei unseren Versuchen, die zum Nachweis von geringsten Kupfermengen angestellt wurden, genügten Zinnfolien von $1/100$ bis $1/150$ mm Dicke.



Fig. 8. Hochfrequenzfunkenstrecke zur Untersuchung von Körnchen

V. Analyse kleinster Metallpartikel

Wir zeigen hier noch eine Möglichkeit der Mikroanalyse für außerordentlich kleine metallische Stückchen, die mit der in Fig. 1a gezeichneten Funkenstrecke nicht mehr untersucht werden können. Hierzu bringt man die Probe in ein sehr dünnwandiges Quarzröhrchen von 0,5—1 mm lichter Weite zwischen zwei von unten und oben eingeführte, dicht anliegende Gold- oder Cadmiumelektroden, deren Abstand 2—3 mm beträgt (Fig. 8). Diese Funkenstrecke wird nun wiederum in den Hochfrequenzkreis eingeschaltet. Trotz der Helligkeit des Funkens wird das Quarzröhrchen nicht zerstört und erst nach längerem Funkenübergang beschmutzt. Die Probe selbst sitzt im Funken gefangen und kann nicht fortgeschleudert werden. Der

Übergang eines normalen kondensierten Funkens zersprengt dagegen das Röhrchen augenblicklich.

VI. Untersuchung von Flüssigkeiten

Schließlich können mit der Hochfrequenzanordnung auch Flüssigkeiten untersucht werden. Wenn die Flüssigkeiten, wie es bisher bei unseren quantitativen Untersuchungen üblich war, in einen Metallteller gefüllt werden, so besteht die Gefahr, daß der Funke an den metallischen Rand oder auf den Boden des Tellers schlägt. Ferner kann auch die Elektrode chemisch angegriffen werden. Eine Hochfrequenzfunkenstrecke für Flüssigkeiten ist in Fig. 9 gezeichnet. Sie besteht aus einem Glas — oder besser Quarzgefäß mit einer seichten Einhöhlung zur Aufnahme der Flüssigkeit. Im Innern des Gefäßes ist ein Belag für die Stromzuführung angebracht. Es genügt aber auch schon, das geschlossene Gefäß zu evakuieren. Hat man nur einen kleinen Tropfen zur Verfügung, so legt man ihn auf eine dünne Glimmerplatte ($\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{5}$ mm dick), die auf den horizontal gestellten Teller der Hochfrequenzfunkenstrecke für Folienuntersuchungen an Stelle der Glasplatte gelegt wird. Da die Kapazität des Kondensators umgekehrt mit der Dicke des Dielektrikums zunimmt und die Dielektrizitätskonstante von Glimmer mit 6—8 noch höher als die des Glases ist, genügt schon eine sehr kleine Auflagefläche des Tropfens zur Stromübertragung. Man kann dann auch Metallpulver oder kleine Körnchen, die man auf die Glimmerplatte aufklebt, untersuchen.



Fig. 9. Flüssigkeitselektrode für Hochfrequenzfunken

Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Für die Zwecke der Mikroanalyse wird eine Hochfrequenzfunkenanregung ausgearbeitet.
2. Mit diesem Funken kann man Filterniederschläge von einigen Mikrogramm Gesamtmasse analysieren; die Anwendung auf Hg liefert die Nachweisbarkeit bis unter 4γ Hg.
3. Eine noch höhere Empfindlichkeit erhält man durch elektrolitische Niederschläge von Metallen auf dünne Folien; die Anwendung auf Hg liefert eine quantitative Bestimmung von Quecksilbermengen von $< 7 \cdot 10^{-8}$ g.

4. Es werden Beispiele für die Analyse von kleinen Körnchen und von Flüssigkeiten mit der Hochfrequenzmethode gegeben.

Dem Vorstandsmitglied der I. G. Farbenindustrie, Herrn Prof. Dr. SCHMIDT, dem Direktor Herrn Prof. Dr. GRAMBERG, sowie Herrn Dr. BOEDEKER in Höchst sind wir für apparative und beratende Unterstützung zu Dank verpflichtet.

München, *Physikalisches Institut der Universität.*

Frankfurt a. M.—Höchst, *Physikalisches Laboratorium der I. G. Farbenindustrie, November 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1930.

Das Verhalten der Kieselsäuremodifikationen und -Varietäten im Chlorstrome bei Gegenwart von Kohle

Von E. GRUNER und J. ELÖD¹⁾

Mit 3 Figuren im Text

Gelegentlich der Darstellung von Siliciumtetrachlorid aus Kieselsäure und Chlor bei Gegenwart von Kohle wurde die Erfahrung gemacht, daß die Wahl der anzuwendenden Kieselsäure nicht gleichgültig ist. In der älteren Literatur gibt darüber EBELMEN²⁾ an, daß zur Darstellung von Siliciumtetrachlorid amorphe, nicht kristallisierte Kieselsäure zu verwenden sei. Des ferneren erwähnt P. BUDNIKOW³⁾, daß die Ausbeute an Siliciumtetrachlorid aus Kieselsäure, Kohle und Phosgen bei etwa 1000° gleich Null sei. Erst in jüngster Zeit veröffentlichte R. WASMUHT⁴⁾ eine Arbeit über das Verhalten von Metalloxyden und Silikaten im Chlorstrome, und kurz darauf erschien eine weitere Arbeit von V. SPITZIN⁵⁾, die den gleichen Gegenstand zum Thema hatte. Während R. WASMUHT nur von Kieselsäure schlechthin spricht, und den Beginn ihrer Chlorierung bei Gegenwart von Kohle oberhalb 700° sieht, unterscheidet V. SPITZIN zwischen amorpher Kieselsäure und Quarz. Er findet für die Chlorierung von Quarz bei Gegenwart von Kohle eine ganz ähnliche Temperatur (1200°), wie sie späterhin in der vorliegenden Arbeit angegeben wird, und beobachtet eine Chlorierung der amorphen Kieselsäure unter den gleichen Bedingungen bei 900—1000°. Es galt daher festzustellen, welche Kieselsäuremodifikationen und welche Temperaturen zur Erzeugung von Siliciumtetrachlorid am geeignetsten sind. Daß gewisse Unterschiede im Verhalten der Kieselsäuremodifikationen im Chlorstrome zu erwarten sein würden, war nach den Arbeiten von DANIEL⁶⁾ und von R. SCHWARZ⁷⁾

¹⁾ J. ELÖD, Diplomarbeit Dresden 1930.

²⁾ E. EBELMEN, Ann. Chim. Phys. 1846, 129.

³⁾ P. BUDNIKOW, Zentralbl. 1925 (II), 388; Z. angew. Chem. 39 (1926), 422.

⁴⁾ R. WASMUHT, Z. angew. Chem. 98 (1930), 125.

⁵⁾ V. SPITZIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 337.

⁶⁾ E. DANIEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 38 (1904), 290.

⁷⁾ R. SCHWARZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 76 (1912), 422.

über das unterschiedliche Verhalten der Kieselsäuremodifikationen zu verdünnten Flußsäurelösungen sowie zu Sodalösungen vorausszusehen. R. SCHWARZ stellte beispielsweise fest, daß beim Behandeln der verschiedenen Kieselsäuremodifikationen mit verdünnten Flußsäurelösungen innerhalb gleicher Zeiten auf dem Wasserbade die folgenden Mengen in Lösung gehen:

	1 Stunde 1%ige Flußsäure	30 Min. 5%ige Flußsäure
Quarz	5,2 %	30,1 %
Tridymit	20,3	76,3
Cristobalit	25,8	74,3
Amorphe Kieselsäure . .	52,9	96,6

Daraus ergibt sich, daß die beständigste (Quarz) und die unbeständigste Modifikation (amorphe Kieselsäure) extremes Verhalten zeigen, während Tridymit und Cristobalit eine Zwischenstellung einnehmen, wobei wiederum die Unterschiede zwischen diesen beiden Modifikationen sehr gering sind.

Die Darstellung der bei den hier beschriebenen Versuchen benutzten Kieselsäuremodifikationen geschah wie folgt:

1. Dörentruper Quarzsand wurde in der Achatschale zermahlen, bis beim Reiben zwischen den Fingern größere Körnchen nicht mehr nachgewiesen werden konnten. Daraufhin wurde er zur Befreiung von löslichen Bestandteilen (Eisenoxiden) mit Salzsäure 1:1 mehrmals gekocht, filtriert, bis zur Chlorkfreiheit gewaschen und bei 125° getrocknet.

2. Amorphe Kieselsäure wurde einesteils durch Fällern einer verdünnten Wasserglaslösung mit Ammoniak hergestellt, wobei das Kieselsäuregel durch öfteres Dekantieren und gründliches Auswaschen vom Alkali befreit wurde; zum anderen Male wurde amorphe Kieselsäure verwendet, wie sie beim Einleiten von Siliciumtetrafluorid in Wasser bei der Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure entsteht. In beiden Fällen wurden die Präparate 15 Minuten bei Dunkelrotglut entwässert. Die Röntgenogramme, die, wie auch die später erwähnten, dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr. WIEDMANN und seinem Assistenten, Herrn Studienreferendar KLÖTZER, im Institut für angewandte Röntgenographie der Technischen Hochschule Dresden aufgenommen wurden, zeigten einwandfrei amorphe Beschaffenheit ohne irgendwelche Interferenzen.

3. Cristobalit läßt sich in Anlehnung an die neuerdings gegebene Vorschrift von A. ZWETSCH und W. BÜCKING¹⁾ leicht darstellen, wenn

¹⁾ A. ZWETSCH u. W. BÜCKING, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1930, 262.

man amorphe Kieselsäure mehrere Stunden lang (dreimal 8 Stunden) bei etwa 1000° in einem Heraeustiegelofen erhitzt. Zwecks gleichmäßiger Erhitzung wurde jedesmal nach 8 Stunden die Kieselsäure aus dem Tiegel genommen und im Achatmörser verrieben. Zur Entfernung etwa nicht umgewandelter amorpher Kieselsäure wurde einmal kurz mit 40%iger Flußsäure behandelt, gut gewaschen und getrocknet. Die optische Analyse zeigte reinen Cristobalit, das Debye-Scherrerdiagramm die typischen Cristobalitinterferenzen, frei von Tridymit und Quarz. Die chemische Analyse durch Abrauchen mit Flußsäure und Bestimmung der Bestandteile des Rückstandes ergab 99,89% SiO_2 und 0,04% Al_2O_3 (+ Fe_2O_3).

4. Tridymit läßt sich ebenfalls nach den Angaben von ZWETSCH und BÜCKING leicht herstellen, indem amorphe Kieselsäure mit der dreifachen Menge Natriumwolframat (als Kristallisator) im Platintiegel bei etwa 1000° geschmolzen und einige Stunden (etwa 8) bei dieser Temperatur belassen wird. Nach dem Erkalten wird das Natriumwolframat mit Wasser gelöst, der Rückstand mit Salzsäure gekocht, nach dem Filtrieren mit konz. Ammoniak von der ausgeschiedenen Wolframsäure befreit und gut gewaschen. Auch hier wird zur Entfernung der etwa nicht umgewandelten amorphen Kieselsäure einmal kalt mit 40%iger Flußsäure behandelt, wobei jedoch zu bemerken ist, daß beide, Tridymit als auch Cristobalit, etwas von Flußsäure angegriffen werden. Die optische Analyse sowohl als auch das Debye-Scherrerbild ergaben reinen Tridymit. Auf eine chemische Analyse konnte infolge der befriedigenden Werte bei der Bestimmung des Cristobalits verzichtet werden.

5. Die Untersuchungen über das Verhalten der Kieselsäuremodifikationen zu Chlor bei Gegenwart von Kohle wurden auch auf die Kieselsäurevarietäten ausgedehnt, die als Zwischenglieder von amorpher Kieselsäure und Quarz aufzufassen sind: verschiedene Opale, Feuerstein und Chalzedon. Außerdem wurde noch das Verhalten von Kieselglas untersucht.

a) Opal I von Jastrzabka, Karpathen, braungefärbt, hatte die chemische Zusammensetzung 7,8% Wasser, 0,8% Fe_2O_3 , 0,1% CaO , 91,3% SiO_2 ,

b) Opal II von Baumgarten, Schlesien, bläulichweiß, chemische Zusammensetzung: 6,7% Wasser, 0,4% Al_2O_3 + Fe_2O_3 , 0,3% CaO , 92,6% SiO_2 .

c) Opal III von Waltsch, Böhmen, wasserklare Krusten, chemische Zusammensetzung: 3,2% Wasser, 0,1% Fe_2O_3 , 96,7% SiO_2 .

Die Röntgenaufnahme dieser Opale zeigten um den Primärstrahl herum deutliche Schwärzung, d. h. also amorphe Beschaffenheit. Sie zeigten jedoch auch schwache, aber immerhin deutliche Interferenzen, die auf einen beginnenden Übergang in eine kristalline Modifikation hindeuten. Soviel aus den qualitativen Röntgenaufnahmen ersichtlich, sind diese Interferenzen mit denen des Quarzes identisch. Zur Entfernung des Wassers wurden die feinst gepulverten Opale, wie bei amorpher Kieselsäure beschrieben, entwässert.

d) Feuerstein von der Insel Rügen wurde in der Kugelmühle zerkleinert und daraufhin nochmals, wie bei Quarz beschrieben, im Achatmörser gepulvert. Öfteres Auskochen mit Salzsäure erwies sich hier als ganz besonders notwendig, da durch die Abnutzung der Kugelmühle etwa 1% metallisches Eisen in das Mahlgut kommt, wie F. BÖTTCHER¹⁾ in seiner Arbeit über die bituminösen Bestandteile und den Wassergehalt der Feuersteine feststellte. Das Debye-Scherrerdiagramm zeigte einwandfreie Quarzlinien. Die Durchschnittsanalyse des Rügener Feuersteins gibt F. BÖTTCHER mit: Glühverlust 1,06%; SiO_2 97,69%; 0,28% Fe_2O_3 ; 0,71% CaO . Bezogen auf getrocknete, eisen- und kalkfreie Substanz, besteht der Glühverlust aus 0,98% Wasser, 0,3% CO_2 (von organischer Substanz).

e) Geglühter Feuerstein desselben Fundortes, wie er in keramischen Betrieben Verwendung findet, wurde ebenso behandelt. Beide Feuersteine wurden freundlicherweise von der Steingutfabrik Villeroy und Boch, Dresden, zur Verfügung gestellt. Die Temperatur beim Brennen des Feuersteins beträgt etwa 700°, die Durchlaufzeit des Wanderrostes durch den Ofen beträgt ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde. Das Debye-Scherrerdiagramm ergab wieder einwandfreie Quarzlinien, ohne jeden Gehalt an anderen Modifikationen. Selbst die Schwärzung um den Primärstrahl herum deutete kaum auf das Vorhandensein von amorpher Kieselsäure hin. Entgegen mehrfachen Annahmen in der Literatur, nach denen Feuerstein beim Brennen in andere Modifikationen übergeht, hat hier keine Umwandlung stattgefunden.

f) Chalzedon von Sera Domar, Brasilien, ergab lediglich Quarzlinien. Die weitere Behandlung geschah wie bei Feuerstein und Quarz angegeben.

g) Quarzglas, von zerbrochenen Quarzschalen stammend, wurde ebenfalls wie bei Quarz angegeben, behandelt. Das Röntgenogramm zeigte eine amorphe Substanz.

¹⁾ F. BÖTTCHER, Diplomarbeit Dresden 1927 (noch nicht veröffentlicht).

Um eine innige Mischung von Kieselsäure und Kohle zu erreichen, wurde aus einem teigigen Gemisch von Steinkohlenteer, Kieselsäure und Holzkohle im ungefähren Mengenverhältnis von 40 g Holzkohle und 50—60 g Teer auf je 10 g Kieselsäurepulver kleine Kugeln geformt, die, in Holzkohlenstaub eingebettet, 1—2 Stunden im bedeckten Chamottetiegel über dem Gebläse geglüht wurden. Es entstanden dabei stark poröse, doch infolge der Verkokung gut zusammenhaltende Kugeln, die keine destillierbaren Teerprodukte mehr enthielten. Um Aufschluß darüber zu erlangen, ob die Bereitung des Kieselsäure-Kohlegemisches auf den Verlauf der Reaktion von Einfluß ist, wurden auch Proben mit Chlorgas behandelt, die lediglich innige Gemische der Kieselsäuremodifikationen mit Holzkohlepulver darstellten.

Es war fernerhin zu erwarten, daß die Reaktion mehr oder weniger stark von der Korngröße des angewendeten Kieselsäurepräparates abhängig ist. Die zur Aufklärung dieser Fragen notwendigen Versuche werden weiter unten beschrieben.

Die Reaktion zwischen Kohle, Kieselsäure und Chlor wurde in einem Heraeusröhrenofen ausgeführt, durch den ein rascher Chlorstrom geleitet wurde, nachdem, um unnötige Kohleverluste zu vermeiden, alle Luft durch eingeleiteten Stickstoff verdrängt worden war. Der Beginn der Siliciumtetrachloridentwicklung wurde so festgestellt, daß die Veränderung der Viskosität einer gewissen Menge Wasser beobachtet wurde, das sich in einer U-förmigen Vorlage vor dem Reaktionsofen befand.

Damit die Gase möglichst rasch in die Vorlage gelangen konnten, wurde ein Diffusionsrohr aus Porzellan in den Leerraum zwischen Schiffchen und Vorlage gelegt (Fig. 1). In dieser selbst befanden sich 3 cm³ Wasser, die in der Ruhelage den Raum zwischen zwei angebrachten Markierungspunkten einnahmen. Infolge des reichlichen Chlorstromes sättigte sich das vorgelegte Wasser sehr bald mit Chlor und dessen Hydrolysenprodukten. Es ist aber bekannt, daß stark saure Lösungen beträchtliche Mengen von Kieselsäure kolloid zu lösen vermögen, ohne daß Koagulation eintritt. Es mußte infolgedessen einerseits die Zeit festgestellt werden, die vergeht, bis die in der Vorlage befindliche Wassermenge gelatiniert, andererseits mußten in

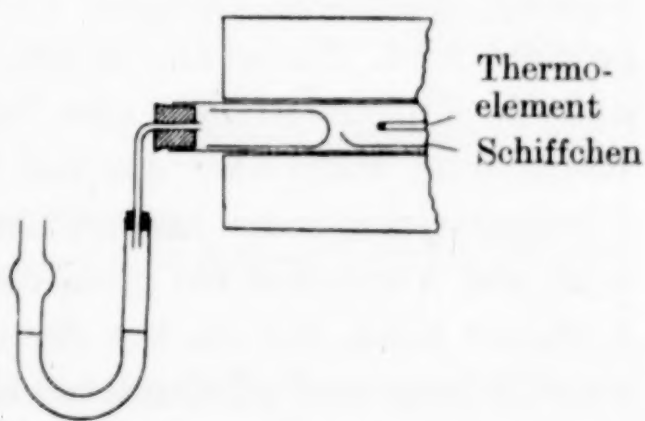


Fig. 1

kleinen Abständen die Temperaturen abgelesen werden, um schließlich die beobachtete Reaktionstemperatur zu korrigieren. Außerdem mußte noch festgestellt werden, bei welcher Temperatur ein merklicher Reaktionsbeginn eintritt, und wie die Geschwindigkeit der Reaktion bei Temperatursteigerung wächst.

Als unkorrigierte Reaktionstemperatur wurde die Temperatur angenommen, die das mit dem Thermoelement Pt/Pt-Rh verbundene Millivoltmeter im Moment der Koagulation der Vorlageflüssigkeit anzeigte. Die Menge Kieselsäure, die in der Vorlageflüssigkeit gelöst bleiben kann, bevor Koagulation eintritt, beträgt nach mehreren Versuchen 0,1—0,15 g. Die Zeit, die dazu notwendig ist, einen gleichmäßigen Siliciumtetrachloridstrom vorausgesetzt, beträgt etwa 10 bis 12 Minuten. In dieser Zeit steigt aber die Temperatur des Ofens bei nicht zu starker Belastung um etwa 20—30°. Damit ist die Korrektur, die an der beobachteten Reaktionstemperatur vorgenommen werden muß, nicht sehr beträchtlich.

Andere Methoden, den Beginn der Siliciumtetrachloridentwicklung nachzuweisen, haben sich als nicht genauer erwiesen als die eben beschriebene. Am ehesten kommt noch eine Beobachtung des Kondensationsbeginnes in Frage; doch konnte festgestellt werden, daß immer eine gewisse Menge Siliciumtetrachlorid entweicht, bevor eine Kondensation zustande kommt, so daß auch hier Korrekturen notwendig wären.

Vorversuche schienen zu ergeben, daß die Bildung von Siliciumtetrachlorid zwar bei einer bestimmten Temperatur in merklichem Maße beginnt, daß aber ganz allmählich, bevor diese Hauptreaktion einsetzt, ebenfalls, doch in weit geringerem Maße, Siliciumchlorid gebildet wird. Da schon bei den ersten Versuchen beobachtet wurde, daß die Hilfsmaterialien, also Porzellanrohr und Schiffchen, in ganz besonderem Maße aber das aus MARQUARDT'scher Masse bestehende Pyrometerschutzrohr angegriffen wurde — seine Oberfläche hatte nach den Versuchen ein gänzlich verändertes Aussehen — so lag der Gedanke nahe, daß die vor der eigentlichen Hauptreaktion beobachtete Bildung von Siliciumtetrachlorid ihre Ursache in der erwähnten Angreifbarkeit der Hilfsmaterialien hat. Zu diesem Zwecke wurde zunächst einmal bei verschiedenen Temperaturen je 2 Stunden lang ein Chlorstrom durch den Ofen geleitet, der entweder nur die Hilfsmaterialien mit dem leeren Schiffchen (Versuch 1, Tabelle 1) oder diese und das lediglich mit Kohle gefüllte Schiffchen (Versuch 2) enthielt. Daraufhin wurden die Kieselsäuremodifikationen allein (Ver-

Tabelle 1

Verhalten der Hilfsmaterialien und der SiO_2 -Modifikationen zu Chlor bei Gegenwart und in Abwesenheit von Kohle

Hilfsmaterialien: unglasiertes Meißner Porzellanrohr, unglasiertes Meißner Schiffchen; Pyrometerschutzrohr aus MARQUARDT'scher Masse

Reaktionsdauer: je 2 Stunden

Vers.- Nr.	Beschickung des Ofens	Gramm Kieselsäure in der Vorlage nach 2 stündigem Erhitzen bei:							
		700°	800°	900°	1000°	1050°	1100°	1200°	1250°
1	Hilfsmaterialien; ohne Kieselsäure, ohne Kohle . .	—	—	—	Spur	0,0002	0,0002	0,0006	0,0006
2	Hilfsmaterialien; Schiffchen mit Holzkohle . . .	—	—	0,0005	0,0008	0,0008	0,0009	0,0012	0,0016
3	Hilfsmaterialien; Schiffchen mit amorpher SiO_2 , ohne C	—	0,0002	0,0008	0,0005	0,0008	0,0010	0,0016	0,0020
4	Hilfsmaterialien; Schiffchen mit amorph. $\text{SiO}_2 + \text{C}$	0,0005 750°:0,0424	0,3029	0,4879	0,5224	0,6021	0,8642	nicht bestimmt	
5	Hilfsmaterialien; Schiffchen mit Cristobalit, ohne C	—	—	—	Spur	0,0002	0,0010	0,0012	0,0021
6	Hilfsmaterialien; Schiffchen mit Cri- stobalit + C . .	—	—	—	0,0009	0,0502	0,2146	0,8121	nicht best.
7	Hilfsmaterialien; Schiffchen mit Tri- dymid, ohne C .	—	—	—	Spur	0,0004	1,0013	0,0011	0,0028
8	Hilfsmaterialien; Schiffchen mit Tri- dymit + C . . .	—	—	—	0,0008	0,0726	0,1880	0,7513	nicht best.
9	Hilfsmaterialien; Schiffchen mit Quarz, ohne C .	—	—	—	—	0,0001	0,0006	0,0008	0,0015
10	Hilfsmaterialien; Schiffchen mit Quarz + C . . .	—	—	—	Spur	0,0008	0,0009	0,0098	0,2474

such 3, 5, 7, 9) oder in Gemischen mit Kohlenstoff (Versuch 4, 6, 8, 10) dem Chlorstrome ausgesetzt. Für die Bestimmung des dabei entstehenden Siliciumtetrachlorides wurde die weiter unten beschriebene Versuchsanordnung benutzt, wobei als Vorlageflüssigkeit starke Natronlauge diente. Aus den Versuchsdaten der Tabelle 1 geht folgendes hervor: Zwischen 1000 und 1100° beginnen die Hilfsmaterialien in sehr geringem Maße mit dem durch die Apparatur geschickten

Chlor zu reagieren. Bei 1250° beträgt dabei aber die in der Vorlage ermittelte Menge Kieselsäure nur 0,0006 g. Belädt man das im Reaktionsrohr befindliche Schiffchen mit Holzkohlepulver, so findet man bei eben dieser Temperatur etwa 2—3mal soviel Kieselsäure in der Vorlage. Es wird demnach zu erwarten sein, daß auch bei einer Beschickung des Schiffchens mit Kohle und einer zu untersuchenden Kieselsäuremodifikation dieser Betrag auf das Konto der Hilfsmaterialien zu schreiben ist. Betrachtet man die Angreifbarkeit der Kieselsäuremodifikationen bei Abwesenheit von Kohle, so ergibt

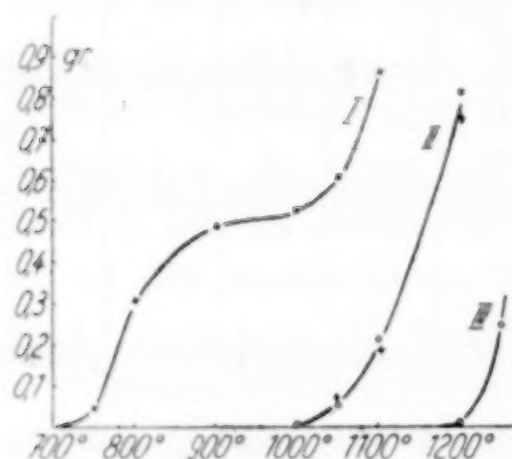


Fig. 2

Temperatur-Ausbeutekurven

I. Amorphe Kieselsäure;

(Vers. 4)

II. Cristobalit ○ ○ ○ (Vers. 6)

Tridymit + + + (Vers. 8)

III. Quarz (Vers. 10)

sich, daß man, abgesehen von der amorphen Kieselsäure, bei den kristallinen Modifikationen von einer Reaktion nur oberhalb 1100° reden kann, denn erst oberhalb 1100° werden die in der Vorlage gefundenen Kieselsäuremengen größer als die bei Verwendung des völlig leeren Schiffchens ermittelten. Überblickt man aber das Verhalten der Kieselsäuremodifikationen bei Gegenwart von Kohle, so findet man, daß die Reaktion zwischen Kieselsäure, Kohle und Chlor bei etwa derselben Temperatur beginnt als in Abwesenheit von Kohlenstoff. Man findet ferner, daß zwar eine allmähliche Bil-

dung von Siliciumtetrachlorid zu beobachten ist, daß aber innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches (bei diesen Versuchen 100°) ein außergewöhnlich starker Anstieg der Siliciumtetrachloridbildung eintritt. Bezieht man die vor diesem Anstieg in Tetrachlorid übergeführten Mengen von Kieselsäure, unter Berücksichtigung der aus den Hilfsmaterialien stammenden, auf die durchschnittliche Einwaage von 1 g, so ergibt sich, daß von der amorphen Kieselsäure etwa 0,2%, von Tridymit, Cristobalit und Quarz etwa 0,1% vor dem Eintritt der praktisch bedeutsamen Reaktion in Tetrachlorid übergeführt werden. Wie wenig das für die gesamte Reaktion bedeutet, ist auch aus den Kurvenstücken, die in Fig. 2 angegeben sind, zu erkennen.

Während sich für Tridymit, Cristobalit und Quarz gleichmäßig verlaufende Kurvenstücken ergeben, weist die Ausbeutekurve für die Überführung der amorphen Kieselsäure in Tetrachlorid bei Gegenwart von Kohle (Kurve I) etwa zwischen 850 und 1000° Unregelmäßig-

keiten auf, die aber ihre Erklärung finden, wenn man die verhältnismäßig leicht vonstatten gehende Umwandlung der amorphen Kieselsäure in Cristobalit berücksichtigt, die allen Erfahrungen nach in eben diesem Temperaturbereich vor sich geht. Da Cristobalit aber erst oberhalb 1000° in merklichem Maße bei Gegenwart von Kohle in Tetrachlorid übergeführt werden kann, so werden sich die beim Erhitzen in die kristallisierte Modifikation übergeführten Anteile der amorphen Kieselsäure einer weiteren Chlorierungsreaktion so lange entziehen, bis die Temperatur erreicht ist, bei der dies möglich ist, d. h. oberhalb 1000°. Von da an macht sich auch wieder ein steilerer Anstieg der Ausbeutekurve bemerkbar. Daß diese Umwandlung schon innerhalb so verhältnismäßig geringer Zeiten in dem Maße bemerkbar ist, hat seinen Grund darin, daß, obgleich die Umwandlungsgeschwindigkeiten bei Kieselsäuremodifikationen im allgemeinen außerordentlich gering sind, doch einige von ihnen sich erheblich rasch einstellen. Es sind dies vor allem diejenigen, bei denen die Größenordnung der Gitterkonstanten keine erheblichen Unterschiede aufweisen (z. B. α -Quarz- β -Quarz, α -Tridymit- β -Tridymit). Zu diesen rasch verlaufenden Umwandlungen gehört auch der Übergang aus der unorientierten in die orientierte Form der Kieselsäure.

Nachdem festgestellt war, daß die Reaktion zwischen Kieselsäure, Kohle und Chlor zwar äußerst langsam beginnend, in einem bestimmten Temperaturintervall jedoch eine plötzliche Beschleunigung erfährt, konnte an die Aufgabe gegangen werden, die Temperaturen näher zu bestimmen, bei denen diese Beschleunigung einsetzt. Zu diesem Zwecke wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Versuche angestellt, wobei die oben geschilderte Versuchsanordnung benutzt werden konnte, der genauere Zeitpunkt der Reaktionsbeschleunigung wurde nach der oben beschriebenen Methode mit Hilfe der notwendigen Korrektur festgestellt. Tabelle 2 gibt die bei den verschiedenen Kieselsäuremodifikationen, Tabelle 3 die bei den Kieselsäurevarietäten beobachteten und korrigierten Reaktionstemperaturen wieder.

Die in diesen Tabellen niedergelegten Zahlen beziehen sich auf Kieselsäurepräparate von annähernd gleicher Korngröße. Es sind Fraktionen, die oberhalb 1000 und unterhalb 1500 Maschen pro Quadratzentimeter abgesiebt wurden. Es wurden außerdem noch Absiebungen benutzt, die zwischen 500 und 1000 Maschen und zwischen 1500 und 2000 Maschen pro Quadratzentimeter lagen. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, ist der Einfluß der Korngröße auf die Temperatur des merklichen Reaktionsbeginnes verhältnismäßig gering.

Er macht sich aber dann insofern geltend, als die Ausbeuten von dieser Temperatur an mit geringer werdender Korngröße steigen.

Tabelle 2

Reaktionstemperaturen der SiO_2 -Modifikationen mit Kohle und Chlor

Nr.	SiO_2 -Mod.	Temp. beob.	Temp. korr.	Temp. beob.	Temp. korr.
		(SiO_2 -Teer-Präparat) in °C	(SiO_2 -Kohle-Gemisch) in °C	(SiO_2 -Kohle-Gemisch) in °C	(SiO_2 -Kohle-Gemisch) in °C
11	Amorphe SiO_2	750	730	760	740
12	Tridymit. . .	1090	1060—1070	1080	1050—1060
13	Cristobalit . .	1090	1060—1070	1080	1050—1060
14	Quarz	1250	1220	1250	1220

Tabelle 3

Reaktionstemperaturen der Varietäten gealterter SiO_2 -Gele (entwässert) mit Kohle und Chlor

Nr.	SiO_2 -Varietät	Temp. korr. in °C
(11)	Amorphe SiO_2	730—740
15	Opal I	810
16	Opal II	890
17	Opal III	920
18	Feuerstein . .	1070—1080
19	gegl. Feuerstein	1080—1090
20	Chalzedon . .	1150—1160
(14)	Quarz	1220
21	Quarzglas . . .	1130—1140

Tabelle 4

Einfluß der Korngröße auf die Reaktion zwischen SiO_2 , Kohle und Chlor

Nr.	Korngröße a) Quarz b) Cristobalit	Temp. in °C	Ausbeute an SiCl_4 (best. als SiO_2) nach 2stünd. Behandlung bei:			
			1000°	1100°	1200°	1250°
22	zwischen 500 u. 1000 Maschen	a) 1250 b) 1100	— 0,0008	0,0002 0,2002	0,0090 0,7537	0,2128 g nicht best.
23	zwischen 1500 u. 2000 Maschen	a) 1250 b) 1100	— 0,0006	0,0006 0,2400	0,0117 0,8321	0,2493 g nicht best.

Bezieht man in die Betrachtung der Ergebnisse zunächst nur die Modifikationen der Kieselsäure ein, so treten amorphe Kieselsäure und Quarz, ganz wie bei den Ergebnissen von R. SCHWARZ, als Extreme auf. Während wasserfreie amorphe Kieselsäure bei Gegenwart von Kohle bereits bei Rotglut mühelos in Tetrachlorid übergeführt werden

kann, benötigt man bei Verwendung von Quarz eine Mindesttemperatur von 1220°. Cristobalit und Tridymit lassen sich bei Gegenwart von Kohle etwa 150° unterhalb der bei Quarz notwendigen Temperatur chlorieren, ohne daß sich aber wesentliche Unterschiede zwischen beiden Modifikationen feststellen lassen. Auch dieses Verhalten entspricht den SCHWARZ'schen Ergebnissen, bei denen die Löslichkeitsunterschiede gegenüber 5%iger Flußsäure ebenfalls sehr gering sind.

Die Unterschiede im Verhalten der Kieselsäuremodifikationen lassen sich bis zu einem gewissen Grade durch einen Vergleich zwischen ihrer Dichte und ihrer Reaktionsfähigkeit erklären, wie sie in Tabelle 5 zusammengestellt sind.

Tabelle 5
Beziehungen zwischen der Dichte der SiO₂-Modifikationen
und ihrer Reaktionsfähigkeit

SiO ₂ - Modifikation	Dichte ¹⁾	Reaktionstemperatur mit C und Cl in °C	Löslichkeit in 5%iger HF nach SCHWARZ in %
Amorphe SiO ₂	2,12	740	96,6
Cristobalit . .	2,20	1060—1070	76,3
Tridymit . .	2,21	1060—1070	74,3
Quarz	2,70	1220	30,1

Danach zeigt sich, daß die Reaktionsfähigkeit der Kieselsäuremodifikationen mit steigender Dichte geringer wird, wobei es bei den nahezu gleichen Dichten von Cristobalit und Tridymit verständlich erscheint, daß beide auch in ihrem chemischen Verhalten außerordentlich ähnlich sind. Die Dichte ist aber wiederum abhängig von der Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle. Es wird also der Raum, der den einzelnen Molekülen im Kristall zur Verfügung steht, ausschlaggebend für die Beurteilung der Reaktionsfähigkeit sein. Dabei wird amorphe Kieselsäure bei der völligen Unorientiertheit ihrer Bestandteile am leichtesten Reaktionen einzugehen vermögen. Bei Cristobalit berechnet sich das Volumen der Elementarzelle aus $a=7,12 \text{ \AA}$ zu $361,0 \text{ \AA}^3$. In diesem Raume sind 8 Moleküle SiO₂ enthalten. Beim Tridymit ist das Elementarvolumen ($a = 5,03 \text{ \AA}$, $c = 8,02 \text{ \AA}$) $= 202,9 \text{ \AA}^3$. Die Elementarzelle ist mit 4 Molekülen SiO₂ besetzt. Für Quarz endlich berechnet sich das Volumen der Elementarzelle mit einer Besetzung von 3 Molekülen SiO₂ ($a = 4,89 \text{ \AA}$, $c = 5,38 \text{ \AA}$) zu $334,1 \text{ \AA}^3$.

¹⁾ Dichte von amorpher SiO₂ mit dem Pyknometer bestimmt, die übrigen nach ROSENBUSCH-WÜLFING.

Bringt man das Volumen der Elementarzellen auf eine vergleichbare Zahl, beispielsweise 100 \AA^3 , so ergibt sich, daß bei Quarz auf 100 \AA^3 2,6 Moleküle SiO_2 , bei Cristobalit 2,2 und bei Tridymit 2,1 Moleküle SiO_2 kommen. Damit sind diese Zahlen für Cristobalit und Tridymit sehr ähnlich, während die für Quarz erst in weiterem Abstände folgt. Zufällig erhält man so nahezu die Dichten der betreffenden Kieselsäuremodifikationen. Die Reaktionsfähigkeit ist aber wiederum abhängig von den Energieinhalten der betreffenden Verbindungen. In diesem Sinne gewinnen die Beobachtungen von R. WIETZEL¹⁾, der feststellte, daß sich die Unterschiede in der Dichte von Cristobalit und Quarz zum Quarzglas und die Unterschiede in den Kristallisationswärmen dieser Körper proportional verhalten, erneut Bedeutung.

Scheinbar unübersichtlicher liegen die Ergebnisse bei den Varietäten gealterter Kieselsäuregele. Hier liegen die Temperaturen, bei denen eine Chlorierung möglich ist, zwischen der der amorphen und der der kristallinen Modifikation. Da diese Varietäten bereits mehr oder weniger in die beständige Kristallform (Quarz) übergegangen sind, so sollte man meinen, daß bei Behandlung mit Kohle und Chlor der Anteil an amorpher Kieselsäure stets bei ein und derselben Temperatur in Chlorid übergeführt wird. Wie aber aus den Werten der Tabelle 3 hervorgeht, ist dies durchaus nicht der Fall. Es erscheint aber bemerkenswert, daß die bezüglich der Alterung „jüngsten“ Varietäten, d. h. diejenigen, die dem Gelzustande noch am nächsten stehen, auch bezüglich ihrer Chlorierungstemperatur der amorphen Kieselsäure am nächsten liegen (Opalarten), während Feuerstein und ganz besonders aber Chalzedon weit höhere Temperaturen beanspruchen. Betrachtet man die physikalischen Eigenschaften dieser Varietäten, wie Dichte und Härte, und fernerhin den ursprünglichen Wassergehalt (als Maß für ihre Alterung), so ergeben sich die in Tabelle 6 veranschaulichten Beziehungen.

Da zwar Kieselsäuregel, nicht aber mehr Opal, Feuerstein und Chalzedon einheitlich definierte Körper sind, weil ihr Wassergehalt einem um so größeren Betrage entspricht, je näher sie dem amorphen Zustande stehen, so wird nach der Entfernung des Wassers die Porosität, d. h. ihre Oberfläche, verschieden groß sein. Das wiederum wird die Reaktionsfähigkeit beeinflussen, und schon aus diesem Grunde werden die bei den Varietäten gealterter Kieselsäuregele gefundenen Reaktionstemperaturen nicht übereinstimmen. Das Altern der Gele stellt man

¹⁾ R. WIETZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 116 (1921), 71.

Tabelle 6

Beziehungen zwischen Dichte, Härte, ursprünglichem Wassergehalt der SiO_2 -Varietäten und der Reaktionsfähigkeit gegenüber Kohle und Chlor

SiO_2 -Varietät	Dichte ¹⁾	Härte	Urspr. Wassergeh. in %	Reaktionstemp. in °C
Amorphe SiO_2 .	2,12	—	über 15	740
Opal I	2,28	} 5,5—6,5	7,8	810
Opal II	2,31		6,7	890
Opal III	2,40		3,2	920
Feuerstein . . .	2,58		etwa 1	1070—1080
Chalzedon . . .	2,61	6,5—6,6	unter 1	1150—1160
Quarz	2,71	6,8—7,0	—	1220
Quarzglas . . .	2,20	7	—	1130—1140

sich als eine langsame Gruppierung der Elementarbestandteile nach gewissen kristallographischen Gesichtspunkten vor. Damit ist in den weitaus meisten Fällen eine Vergrößerung der Dichte verbunden. Infolge dieser Dichtezunahme wird auch die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Mineralien geringer werden. Das zeigt sich auch an dem Verhalten von Quarz und Quarzglas (vgl. Tabelle 6) im Chlorstrom bei Gegenwart von Kohle. Beim Unterkühlen des Glasflusses ordnen sich die SiO_2 -Moleküle nicht wieder zu einem Gitter, sondern bilden nach R. B. SOSMAN²⁾ eine Fadenstruktur mit relativ großen Abständen zwischen den einzelnen Fäden, so daß eine Auflockerung eintritt, die wiederum eine Steigerung der Gasdurchlässigkeit zur Folge hat. Das bedeutet aber weiterhin, daß die Reaktionsfähigkeit des Quarzglases größer sein muß als die des Quarzes.

Bis zu einem gewissen Grade kann man diese Ergebnisse einer Bestimmungsmethode der Kieselsäuremodifikationen zugrunde legen, bei der sich amorphe Kieselsäure und Quarz gesondert, Tridymit und Cristobalit jedoch nur zusammen bestimmen lassen. Eine analytische Methode zur Bestimmung der Kieselsäuremodifikationen ist für manche Zweige der Silikatechnik wünschenswert, beispielsweise für die Industrie der Quarzchamotte- und Silicasteine. Zur Bestimmung des Umwandlungsgrades ist man bisher lediglich auf optische Vergleichsmessungen bzw. auf Trennungsmethoden angewiesen, die auf dem Prinzip der Dichtebestimmung mit schweren Flüssigkeiten beruhen. Neuerdings haben ZWETSCH und BÜCKING³⁾ eine dilatometrische Bestimmungsmethode ausgearbeitet, die genaue Ergebnisse zu liefern

¹⁾ Sämtlich mit dem Pyknometer bestimmt.

²⁾ R. B. SOSMAN, Journ. Franklin Inst. 194 (1922), 2.

³⁾ A. ZWETSCH u. W. BÜCKING l. c.

scheint. Auch die röntgenographische Untersuchung dieser Produkte, wie sie beispielsweise von O. KRAUSE¹⁾ für die Feinkeramik angestrebt wurde, erleichtert die Erkennung des Umwandlungsgrades.

Für die Durchführung einer Trennung mittels der fraktionierten Chlorierung wurden einmal genau bekannte Gemische der Kieselsäuremodifikationen, zum andern Male Kieselsäure aus bereits in der Technik verwendeten Silicasteinen der Chlorierung unterworfen. Die Silicasteine stellte das Zentrallaboratorium des Didier-Konzernes, Stettin, freundlichst zur Verfügung. Unter dem Binokular wurden aus den zertrümmerten Silicasteinen reinste Kieselsäureanteile ausgelesen,

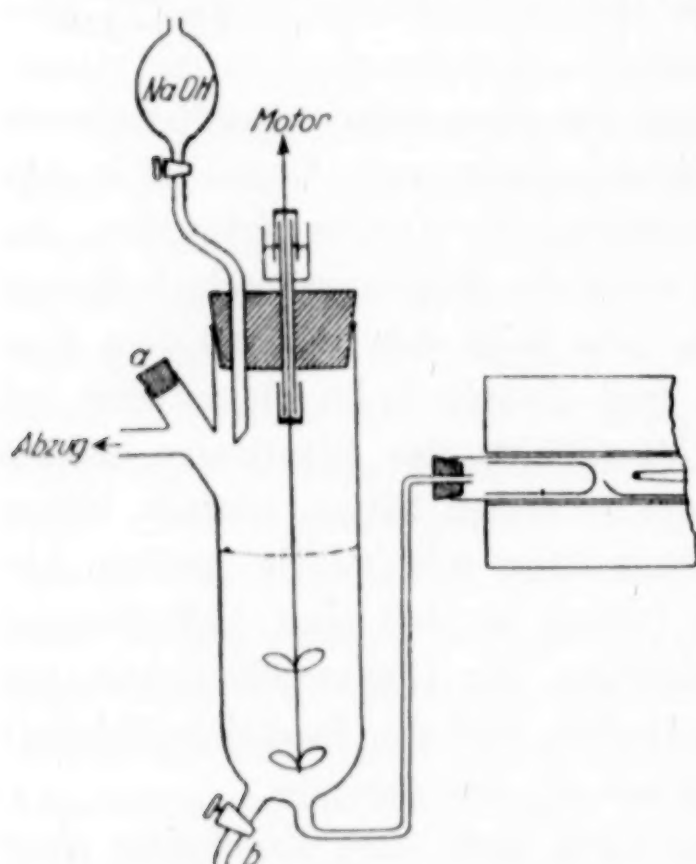


Fig. 3

feinst pulverisiert, mit überschüssiger Holzkohle gemischt, und dem Chlorstrom ausgesetzt. Um aus dem Gemisch und der Apparatur alle Feuchtigkeit zu entfernen, wurde der beschickte und angeheizte Ofen zunächst mit scharf getrocknetem sauerstofffreien Stickstoff längere Zeit durchspült. Die Verwendung von Stickstoff erwies sich als notwendig, um übermäßige Verluste an Kohlenstoff zu vermeiden. Als Vorlage diente ein Gefäß mit starker Natronlauge, in das die aus dem Ofen aus-

tretenden Gase eingeleitet wurden (Fig. 3). Ein Rührer sorgte für gleichmäßige und intensive Durchmischung. Es erwies sich als zweckmäßig, den Chlorstrom erst dann anzustellen, wenn die Temperatur erreicht ist, bei der die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit stattfindet, um nicht unnötig große Mengen der Natronlauge in Hypochlorit und Chlorid überzuführen. Unter Berücksichtigung der Möglichkeit der Umwandlung der amorphen Kieselsäure in Cristobalit darf dabei nicht höher als 800° gegangen werden (vgl. Fig. 2, Kurve 1). Wenn im Laufe des Versuches alles freie Alkali verbraucht wird, was man von Zeit zu Zeit durch eine Prüfung mit Lackmuspapier feststellen muß (mit Glasstab durch Stopfen *a*, Fig. 3),

¹⁾ O. KRAUSE, Ber. Dtsch. Ker. Ges. 8 (1927), 114.

dann muß die Vorlage mit neuer starker Natronlauge beschickt werden, nachdem man den größten Teil des verbrauchten Alkalis durch Hahn *b* abgelassen hat. Sind nach ein- bis zweistündigem Durchleiten von Chlor alle Anteile der amorphen Kieselsäure in Tetrachlorid übergeführt, was man daran erkennt, daß bei der Untersuchung der vorgelegten Natronlauge keine Kieselsäure nach der weiter unten beschriebenen Art und Weise mehr zu ermitteln ist, so wird die Vorlage erneut und die Temperatur unter Durchleiten von Stickstoff gesteigert, bis bei 1100—1150° die Reaktionstemperatur von Cristobalit und Tridymit erreicht ist und der Chlorstrom angestellt werden kann. Für die Bestimmung des Quarzes gilt dann das gleiche.

Zur Bestimmung der in den verschiedenen Vorlageflüssigkeiten als Natriumsilicat befindlichen Kieselsäure werden zunächst die zusammengehörenden Teile vereinigt, dann wird mit Salzsäure angesäuert und daraufhin mit Ammoniak gefällt, bis eben alkalische Reaktion eintritt. Nach dem Eindampfen und Trocknen bei 120° wird mit Wasser und Salzsäure aufgenommen, gewaschen, filtriert, verascht und gewogen. Aus Fig. 3 und Tabelle 7 sind Arbeitsweise und Ergebnisse dieser Versuche zu entnehmen.

Tabelle 7

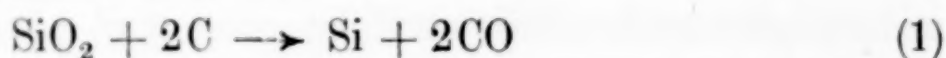
Resultate der Beleganalysen für die Trennung der SiO₂-Modifikationen

Nr.	Art des Analysenmaterials	Temp. in °C	Zeit in Std.	In der Vorlage gefunden		
				g SiO ₂	Korr. (Tabelle 1)	% SiO ₂
24	Gemisch, 0,5262 g enthaltend:					
	20% am. SiO ₂ ,	800	2	0,1040	0,1040	19,76
	50% Trid. + Crist.	1100	3	0,2643	0,2632	50,02
	30% Quarz	1250	3	0,1599	0,1583	30,08
25	Gemisch, 0,5042 g enthaltend:					
	50% am. SiO ₂	800	3	0,2529	0,2529	50,16
	10% Trid. + Crist.	1100	2	0,0518	0,0509	10,10
	40% Quarz	1250	3	0,2038	0,2022	40,10
26	Gemisch, 0,4876 g enthaltend:					
	80% am. SiO ₂	800	3	0,3888	0,3888	79,74
	5% Crist., Trid.	1100	2	0,0238	0,0229	4,69
	15% Quarz	1250	2	0,0756	0,0740	15,18
27	Kieselsäure aus Silicasteinen	800	1	—	—	—
	0,5101 g	1100	3	0,4686	0,4677	91,73
		1250	3	0,0444	0,0428	8,40

Da nach Tabelle 1 stets infolge der Angreifbarkeit der Hilfsmaterialien etwas Siliciumtetrachlorid gebildet wird, müssen die in

der Vorlage ermittelten Kieselsäuremengen einer Korrektur unterworfen werden, deren Größenordnung ebenfalls aus Tabelle 1 entnommen werden kann. Es ist also notwendig, vor der eigentlichen Analyse einige den anzuwendenden Temperaturen und Zeiten entsprechende Blindversuche anzustellen. Darüber hinaus kann die auf der Grundlage der fraktionierten Chlorierung beruhende Bestimmungsmethode der Kieselsäuremodifikationen nur angenähert sein. Sie kann nach den Ergebnissen bei der Untersuchung über das Verhalten der Varietäten gealterter Kieselsäuregele zu Chlor und Kohle auch nur dann vorgenommen werden, wenn solche nicht anwesend sind.

Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Kieselsäure, Kohle und Chlor ist noch recht wenig bekannt. Lange Zeit nahm man an, daß die Reaktion so verläuft, daß nach



zunächst elementares Silicium gebildet wird, das dann nach

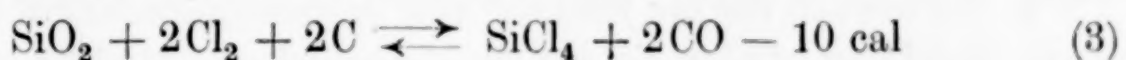


in Siliciumtetrachlorid übergeführt wird. Gegen eine ausgesprochene Reaktionsfolge dieser Art sprechen aber die Erfahrungen, die bei der Reduktion der Kieselsäure gemacht wurden. So gibt beispielsweise LE CHATELIER¹⁾ an, daß Kieselsäure unter 1200° gegen Kohle völlig beständig sei. Man kann die Richtigkeit dieser Angabe leicht dadurch zeigen, wenn man beispielsweise ein Gemisch von amorpher Kieselsäure und Kohle, das schon bei 750° mit Chlor reagiert, längere Zeit bei etwa dieser Temperatur hält (ohne den Chlorstrom anzustellen) und dafür sorgt, daß das dabei etwa entstehende Kohlenoxyd durch einen lebhaften Strom sauerstofffreien Stickstoffes sofort entfernt wird. Silicium selbst wird bereits zwischen 300 und 400° chloriert. Senkt man also nach dieser Zeit (etwa 10—12 Stunden) die Temperatur bis auf etwa 350° und leitet jetzt einen Chlorstrom über das Gemisch, so müßte das durch die Reduktion gebildete Silicium in Tetrachlorid übergeführt werden. Es zeigte sich aber, daß dabei nicht die geringste Siliciumtetrachloridbildung zu beobachten war. Sie setzte aber sofort ein, wenn die Temperatur des Ofens wieder so weit gesteigert wurde, bis die für die Chlorierung des Gemisches erforderliche Temperatur (750°) erreicht wurde. Dasselbe ergab sich auch für die gleiche Behandlung der Modifikationen Tridymit und Cristobalit, wenn man ihre Gemische mit Kohle bei etwa 1100° 10 bis

¹⁾ LE CHATELIER, Kieselsäure und Silikate, Leipzig 1920, S. 29.

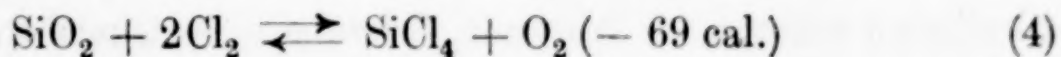
12 Stunden im Stickstoffstrome erhitzt und sie erst nach der Senkung der Temperatur auf etwa 350—400° mit Chlor behandelte. Nur bei Quarz, der erst oberhalb 1200° mit Kohle und Chlor reagiert, konnte auf diese Weise eine sehr geringe Reduktion nachgewiesen werden.

Für die Formulierung der Reaktion zwischen Kieselsäure, Kohle und Chlor bleibt demnach nur die Annahme, daß eine gleichzeitige Einwirkung von Kohle und Chlor notwendig ist, und daß der Kohlenstoff nur das Mittel ist, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu vergrößern. In ähnlichem Sinne äußert sich auch V. SPITZIN¹⁾, indem er sagt, daß die Geschwindigkeit der Reaktion



durch eine vom Kohlenstoff bewirkte Verschiebung des Gleichgewichts entscheidend beeinflußt wird. Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß Kieselsäure auch bei Abwesenheit von Kohlenstoff, wenn auch in sehr geringen Maßen, mit Chlor wie auch mit Chlorwasserstoff zu reagieren vermag, wobei die von SPITZIN angegebene Temperatur merklicher Reaktion für Chlor bei etwa 1200°, für Chlorwasserstoff bei etwa 1000° liegt. Er gibt gleichzeitig an, daß der Beginn der Reaktion in Anwesenheit von Kohlenstoff bei der gleichen Temperatur beobachtet wurde wie in dessen Abwesenheit. Dazu muß aber bemerkt werden, daß SPITZIN nur zwischen amorpher Kieselsäure und Quarz unterscheidet. Für Quarz wurde in der vorliegenden Arbeit in Übereinstimmung damit die Temperatur merklicher Reaktion zu 1220° bestimmt. Nach Tabelle 1 beginnt eine merklichere Reaktion zwischen Quarz und Chlor in der Tat auch bei Abwesenheit von Kohle bei eben dieser Temperatur. Auch für die amorphe Kieselsäure beginnt nach Tabelle 1 sowohl bei Anwesenheit von Kohlenstoff als auch in dessen Abwesenheit die merkliche Reaktion bei annähernd der gleichen Temperatur, nämlich zwischen 800 und 900°

Die durch den Kohlenstoff verursachte Beschleunigung des Prozesses hängt nach SPITZIN damit zusammen, daß der nach der Reaktionsgleichung



gebildete Sauerstoff durch den Kohlenstoff fortgeführt wird, wodurch dauernd das Gleichgewicht verschoben wird. Damit steht wieder im Zusammenhange, daß auch bei Gegenwart anderer Stoffe, die an sich

¹⁾ V. SPITZIN, l. c.

keine oder nur schwache Reduktionsmittel sind, die Chlorierung der Kieselsäure auch bei Abwesenheit von Kohlenstoff erreicht werden kann, z. B. durch Schwefelchlorür¹⁾ oder durch Borchlorid.²⁾ Im ersten Falle übernimmt der durch die thermische Spaltung frei gewordene Schwefel die Rolle des Kohlenstoffes und bindet mit der Bildung von Schwefeldioxyd den freiwerdenden Sauerstoff, während dies im zweiten Falle das Bor tut. Trotzdem scheint das letzte Wort in dieser Sache noch nicht gesprochen zu sein, besonders nicht bezüglich der immer noch ungeklärten Wärmetönung der Reaktion.

Zusammenfassung

1. Es werden für die Bildung von Siliciumtetrachlorid aus Kieselsäure, Kohle und Chlor die für die verschiedenen Modifikationen notwendigen Temperaturen bestimmt: Amorphe Kieselsäure (aus Alkalisilicatlösung gefällt, bzw. durch Hydrolyse von Siliciumfluorid gewonnen, bei Dunkelrotglut entwässert) = 740°, Tridymit = 1060 bis 1070°, Cristobalit = 1060—1070°, Quarz = 1220°.

2. Für verschiedene natürlich vorkommende Varietäten, die zwischen amorpher Kieselsäure und Quarz stehen, ergeben sich Reaktionstemperaturen, die zwischen 800 und 1100° liegen, und zwar in der Reihenfolge der Alterung. Quarzglas wird zwischen 1130 und 1140° von Chlor bei Gegenwart von Kohle angegriffen.

3. Während die Temperatur-Ausbeutekurven von Quarz, Tridymit und Cristobalit innerhalb eines geringen Temperaturintervalles steil ansteigen und, soweit verfolgt, gleichmäßig verlaufen, erleidet die Reaktion zwischen amorpher Kieselsäure, Kohle und Chlor im Temperaturbereich zwischen 850 und 1000° eine Störung, die auf den Übergang von amorpher Kieselsäure in Cristobalit zurückzuführen ist.

4. Sowohl bei den Modifikationen als auch bei den Varietäten der Kieselsäure ergeben sich Beziehungen zwischen Dichte und Reaktionsfähigkeit.

5. Das Verhalten der Kieselsäuremodifikationen bei Gegenwart von Kohle im Chlorstrom wird einer Bestimmungsmethode der Modifikationen amorph — Tridymit, Cristobalit — Quarz zugrunde gelegt, die annähernd genaue Bestimmung gestattet.

6. Es wird gezeigt, daß die Reaktion zwischen Kieselsäure, Kohle und Quarz nicht auf der Aufeinanderfolge der beiden Reaktionen

¹⁾ E. MARTIGNON u. E. BOURION, Compt. rend. 138 (1904), 631.

²⁾ E. TROOST u. E. HAUTEFEULLE, Ann. Chim. et Phys. 7 (1872), 476.

$\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ und $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4$ beruht, sondern daß höchstwahrscheinlich eine Reaktion im Sinne von $\text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{O}_2$ und $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ vorliegt.

Die vorstehende Arbeit, im anorganisch-chemischen Laboratorium der Sächs. Technischen Hochschule ausgeführt, erfuhr reiche Förderung und regstes Interesse seitens meines hochverehrten Lehrers und Chefs, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. F. FOERSTER. Es sei mir deshalb gestattet, ihm dafür meinen ergebensten Dank zum Ausdruck zu bringen. Auch Herrn Prof. Dr. E. WIEDMANN und seinem Assistenten, Herrn Studienreferendar KLÖTZER, sei für ihre gütige Mitarbeit auf röntgenographischem Gebiete herzlich Dank gesagt.

Dresden, *Anorganisch-chemisches Laboratorium der Sächsischen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1930.

Strukturprinzipien der Borwasserstoffverbindungen

Nachtrag

Von E. WIBERG

Zu der von mir vor einiger Zeit veröffentlichten Tabelle über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des B_2H_6 und C_2H_4 ¹⁾ sei noch nachgetragen, daß sich die Angabe über die Addition von Natrium an die Äthylendoppelbindung auf die Derivate des Äthylens bezieht und daß die Annahme der Addition von Halogenwasserstoffen, Halogenen und Verbindungen des Typus HOX an B_2H_6 der von mir in einer vorausgegangenen Arbeit entwickelten Hypothese über den Verlauf von Borwasserstoffsubstitutionsreaktionen entspricht.

Die beiden — an und für sich selbstverständlichen — Hinweise waren bei einer nachträglich vorgenommenen Kürzung des Manuskriptes neben anderem in Fortfall gekommen.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 368.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1930.

Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. II.

Die Bestimmung des Rheniums als Nitronperrhenat nach vorhergehender Fällung als Sulfid

Von W. GEILMANN und F. WEIBKE

Die Fällung stark saurer Rheniumlösungen mit Schwefelwasserstoff führt zur Abscheidung eines Sulfides, das nicht zu einer direkten Auswaage geeignet ist und auch nur umständlich in eine geeignete Wägungsform übergeführt werden kann.

Nach I. und W. NODDACK¹⁾ gelingt die Überführung von Rheniumverbindungen in die Perrheniumsäure sehr leicht. Da sich diese schnell und genau als Nitronperrhenat quantitativ bestimmen läßt, war ein bequemer Weg zur Bestimmung des im Sulfidniederschlage enthaltenen Rheniums gegeben, wenn sich die Oxydation des Sulfids einfach und sicher durchführen ließ.

Für unsere Zwecke nicht brauchbar ist die Oxydation mit Salpetersäure, da zurückbleibende Reste ebenfalls mit Nitronlösung ausfallen würden.

Ein geeignetes Oxydationsmittel ließ sich im Wasserstoffsuperoxyd auffinden, das Rheniumsulfid sowohl in alkalischer als auch neutraler Lösung schnell oxydiert und sich mit Leichtigkeit soweit entfernen läßt, daß eine Störung der Nitronfällung nicht zu befürchten ist.

Übergießt man frisch gefälltes Rheniumsulfid mit Perhydrol, so setzt sehr schnell unter Erwärmung die Oxydation zum Perrhenat ein, während der Schwefel in Schwefelsäure übergeht. Wird eine derartige schwach schwefelsaure Lösung von Perrheniumsäure eingengt, so können merkliche Verluste an Rhenium eintreten, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Über die Flüchtigkeit von HReO_4

Ein einmaliges Eindampfen auf dem Wasserbade ergibt keine bzw. kaum merkliche Verluste an Rhenium, mehrfach wiederholtes

¹⁾ J. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 34.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 195.

Einengen dagegen führt bereits zu deutlichen Verlusten. Wird die Temperatur der Lösung durch Benutzung des Sandbades oder auch der freien Flamme beim Eindampfen dicht an den Siedepunkt gebracht, so treten beim Einengen merkbare Verluste auf. Wird endlich das Eindampfen bei hinreichend hoher Temperatur bis zum Fortrauchen der Schwefelsäure fortgesetzt, so geht die Hauptmenge der Perrheniumsäure fort, wie es auch nach den Angaben von I. und W. NODDACK zu erwarten war.

Tabelle 1
Die Flüchtigkeit von HReO_4 beim Eindampfen

Nr.	Rhenium in mg		Verlust in mg	Behandlung der Probe
	angewandt	gefunden		
1	15,94	15,87	0,07	Auf dem Wasserbade von 100 cm ³ bis fast zur Trockne gedampft.
	14,63	14,48	0,15	
	13,38	13,30	0,08	
2	12,25	11,91	0,34	Auf dem Wasserbade dreimal von 75 cm ³ auf 2 cm ³ eingeengt.
	10,85	10,54	0,31	
3	28,36	27,65	0,71	Auf dem Sandbade von 150 cm ³ auf 50 bis 70 cm ³ eingedampft.
	27,29	26,65	0,64	
4	16,22	0,66	15,56	Auf dem Sandbade zur Trockne gedampft. Rückstand gefärbt.
	23,61	3,14	20,47	

Die Verluste an HReO_4 aus der Lösung beim Eindampfen wurden durch Fällung mit Nitron ermittelt. Nun hätte vielleicht die Möglichkeit bestehen können, daß diese Rheniumverluste dadurch vorgetäuscht sein könnten, daß durch das Eindampfen eine Reduktion des HReO_4 zu irgendwelchen niederen Oxyden stattfand, die sich der Nitronfällung entzogen hätten. Der Beweis für die Flüchtigkeit des Rheniums beim Eindampfen läßt sich jedoch auch auf anderem Wege erbringen. Destilliert man nämlich aus sauren Lösungen von Perrhenaten einen Teil ab, so ergibt das Funkenspektrum Linien des Rheniums. Es scheint, wie jetzt im Gange befindliche Versuche wahrscheinlich machen, daß eine Abtrennung und analytische Bestimmung des Rheniums durch Destillation bei entsprechend ausgewählten Arbeitsbedingungen möglich ist.

Die Gefahr des Auftretens von Rheniumverlusten beim Einengen und der Oxydation ist natürlich ausgeschlossen, sobald in alkalischer Lösung gearbeitet wird. Die in der analytischen Chemie sonst sehr beliebte Oxydation mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd muß hier leider ausscheiden, da mit dem Auftreten von schwerlöslichen

Nitronverbindungen gebendem Nitrit bzw. Nitrat zu rechnen war, gebildet durch Oxydation von Ammoniak durch Wasserstoffsuperoxyd, eine Reaktion, die bereits HOPPE-SEYLER¹⁾ erwähnt.

Über die Oxydation von Ammoniak durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Rheniumverbindungen

Unsere Versuche zeigten, daß die Oxydation von Rheniumsulfid durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd recht schnell erfolgt, daß jedoch bei der Fällung der zur Trockne eingedampften und mit 25 cm³ Wasser aufgenommenen Lösungen mit Nitron viel zu hohe Werte erhalten werden, wie die Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2

Oxydation von Rheniumsulfid mit H₂O₂ in ammoniakalischer Lösung

Nr.	Rhenium in mg		Fehler in mg
	angewandt	gefunden	
1	60,19	89,67	+ 29,48
2	62,44	76,71	+ 14,27
3	85,62	103,5	+ 17,88
4	37,08	54,13	+ 10,05

Um zu zeigen, daß für diese erheblichen Plusfehler nur mit dem Perrhenat ausfallendes Nitronnitrit bzw. -nitrat in Frage kommt, wurde Rheniumsulfid mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak oxydiert, die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade zur Entfernung des freien Ammoniaks eingedampft und aus dem verbliebenen Rückstande das gebundene Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Titration bestimmt. In dem alkalischen, ammoniakfreien Rückstande wurde nunmehr der an Sauerstoff gebundene Stickstoff durch Destillation mit DEVARDA'scher Legierung ermittelt und als N₂O₅ in Rechnung gesetzt, obwohl sicherlich ein Gemisch von Nitrit und Nitrat vorliegt. Die gefundenen Werte zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3

Die Bildung von Nitrat bzw. Nitrit bei der Oxydation von Rhenium mit H₂O₂ in ammoniakalischer Lösung

Rheniumsulfid in g	Gefunden sind:	
	mg N ₂ O ₅	mg NH ₃
Etwa 0,100	12,1	36,7
0,200	10,4	62,7
0,300	16,0	87,2

¹⁾ HOPPE-SEYLER, Ber. 16 (1883), 1921.

Es wurden recht merkliche Mengen an Stickstoffsäuren bei der Oxydation gebildet, die aber scheinbar in keinem Proportionalitätsverhältnisse zum oxydierten Sulfid stehen, ihre Menge genügt jedoch völlig, um die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak unverwendbar zu machen.

Wurde dagegen die Oxydation des Sulfids mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen, so führte sie schnell zu einer quantitativen Bildung von Natriumperrhenat, das mit Nitron genau und ohne Störung bestimmt werden konnte, so daß hiermit die bequeme Möglichkeit zur Überführung von gefällttem Rheniumsulfid in das Nitronperrhenat als Wägungsform gegeben war.

Der Arbeitsgang zur Bestimmung des Rheniums zerfällt in drei Teile, nämlich erstens die Abscheidung als Sulfid durch Schwefelwasserstoff, zweitens die Oxydation des Sulfids zum Perrhenat und drittens die Fällung des gebildeten Perrhenats durch Nitron nach dem bereits veröffentlichten Verfahren.¹⁾

I. Die Abscheidung des Rheniumsulfides

Man wußte bisher nur, daß Rhenium durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung quantitativ fällbar ist und daß die Schnelligkeit der Fällung abhängig ist von der Säurekonzentration der Lösung.²⁾

Wäßrige Lösungen von Perrhenaten werden selbst durch tagelanges Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht gefällt und erst beim Ansäuern scheidet sich langsam das Sulfid ab³⁾, das sehr gern in kolloider Lösung bleibt, so daß Lösungen mit weniger als 10 mg Re pro Liter nicht mehr gefällt werden.⁴⁾

Es schien uns erforderlich, diese kurzen Angaben über das Verhalten von Schwefelwasserstoff zu Rheniumlösungen zu ergänzen und durch systematische quantitative Versuche die Bedingungen aufzusuchen, unter denen eine quantitative Fällung des Rheniums in kurzer Zeit zu erreichen ist. Anschließend an die Angaben von I. und W. NODDACK schien es uns aussichtsreich, zuerst die für die Fällung günstigste Säurekonzentration zu ermitteln und zwar sowohl bei der Fällung in der Kälte wie auch in der Wärme.

¹⁾ W. GEILMANN u. A. VOIGT, Die Bestimmung löslicher Perrhenate mit Hilfe von Nitron. Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 311.

²⁾ W. NODDACK, Beiträge zur Chemie des Rheniums. Z. Elektrochem. **34** (1928), 628.

³⁾ I. u. W. NODDACK, Die Sauerstoffverbindungen des Rheniums. Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 18.

⁴⁾ I. u. W. NODDACK, Die Herstellung von 1 g Rhenium. Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1929), 357.

Die Fällung von Kaliumperrhenat in der Kälte

20 cm³ einer Kaliumperrhenatlösung, entsprechend 28 mg Re, wurden mit Wasser und steigenden Mengen Salzsäure versetzt, so daß das Volumen 100 cm³ betrug. Nunmehr wurde 6 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Menge des ausgefallenen Sulfids nach der später angegebenen Methode ermittelt. Die Anordnung des Versuches und die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4

Fällung von KReO₄-Lösung durch H₂S in der Kälte

Nr.	Gehalt an HCl		Gefälltes Rhenium in mg	Fehler in mg	Gefälltes Re in % des angewandten
	cm ³ konz.: (D = 1,19)	g/100 cm ³			
1	0,0	0,000	0,0	-28,0	0,0
2	1,0	0,443	5,16	-22,84	18,4
3	2,0	0,886	6,68	-21,32	23,9
4	5,0	2,215	7,47	-20,53	26,7
5	7,5	3,323	12,23	-15,77	43,7
6	10,0	4,430	14,08	-13,92	50,3
7	20,0	8,860	26,19	- 1,81	93,6
8	30,0	13,29	27,91	- 0,09	99,7
9	50,0	22,15	27,91	- 0,09	99,7
10	75,0	33,23	27,71	- 0,29	99,0

Eine rein wäßrige Lösung des Perrhenats wird nicht verändert, mit steigender Acidität der Lösung steigt die Menge des ausfallenden Sulfids und eine Säuremenge von 30 cm³ konz. Salzsäure in 100 cm³ Lösung genügt, um eine quantitative Abscheidung des Rheniums zu erreichen. Auffällig ist, daß bei der höchsten Säurekonzentration in Versuch 10 ein geringer Fehlbetrag zu verzeichnen ist.

Über die beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs gemachten Beobachtungen ist kurz folgendes zu sagen. Bei Nr. 1 tritt keine sichtbare Veränderung auf, abgesehen von einer nach 1—1½ Stunden erfolgenden weißlichen Trübung durch etwas ausgeschiedenen Schwefel.

Bei den Versuchen 2—4 setzt, beginnend mit 4, nach ½ Stunde eine schwache Gelbfärbung der Lösung ein, die langsam stärker wird und in Gelbrot übergeht. Nach etwa 3 Stunden beginnt die Abscheidung eines geringen Niederschlages, dessen Menge sich langsam vermehrt. Das ausgeschiedene Sulfid setzt sich gut ab und ist sehr gut filtrierbar; die Filtrate sind rötlich violett gefärbt und lassen beim längeren Stehen wieder schwarzes Sulfid ausfallen.

Bei Nr. 6 setzt die Färbung der Lösung nach wenigen Minuten ein und bereits nach 1 Stunde hat sich ein merklicher Niederschlag abgesetzt, während gleichzeitig die Wandung des Glases mit einem glänzenden Sulfidspiegel überzogen wird. Der Niederschlag ist sehr gut filtrierbar, das Filtrat schwach rötlich violett gefärbt und ergibt bereits nach $\frac{1}{2}$ Stunde die Abscheidung eines schwarzen Sulfidniederschlages.

In Nr. 7 tritt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff die Verfärbung der Lösung nach wenigen Minuten ein und nach $\frac{1}{4}$ Stunde setzt sich das Sulfid ab, während das Glas verspiegelt wird. Das Filtrat ist farblos, zeigt jedoch nach 2 Stunden schwache Verfärbung und etwas Niederschlag.

Nr. 8 zeigt bereits nach $\frac{1}{2}$ Minute die Verfärbung nach rotviolett, der nach 5 Minuten die Abscheidung des Sulfides folgt. Bereits nach 1 Stunde hat sich das Sulfid gut abgesetzt und die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Die Abscheidung eines Sulfidspiegels ist nicht mehr erfolgt. Der Niederschlag läßt sich sehr gut filtrieren und auswaschen, das erhaltene Filtrat ist wasserhell und verfärbt sich nicht mehr beim Stehen.

Im Glase Nr. 9 setzt die Rotviolett-färbung beim Durchgang der ersten Schwefelwasserstoffblasen ein und bereits nach wenigen Minuten erfolgt die Ausscheidung des Sulfids, das sich aber weniger gut absetzt als bei Nr. 8. Die Filtration bereitet jedoch keine Schwierigkeiten und führt zu einem völlig farblosen Filtrat, das beim Stehen weder Verfärbung noch Niederschlagsbildung zeigt.

Abweichend verhält sich die Flüssigkeit im Glase 10. Hier setzt sofort die Bildung des Niederschlages ein, jedoch bleibt er in der Lösung suspendiert und zeigt keine Neigung sich abzusetzen. Die Filtration ist schwieriger und beim Auswaschen besteht Neigung zum Durchlaufen. Das Filtrat ist schwach, aber deutlich bräunlich-rot gefärbt und nach 1 Stunde hat sich am Grund Niederschlag, aus Rheniumsulfid und Schwefel bestehend, abgesetzt.

Die Versuchsreihe zeigt, daß für die Fällung des Rheniums als Sulfid eine Säurekonzentration von 30 cm³ konz. Salzsäure pro 100 cm³ Lösung genügt, um innerhalb von 6 Stunden eine quantitative Abscheidung zu erreichen. Es war nunmehr von Interesse festzustellen, ob diese nicht bereits in erheblich kürzerer Zeit erfolgt ist. Zu dem Zwecke wurde die folgende Versuchsreihe angesetzt bei der 20 cm³ Kaliumper-rhenatlösung, 30 cm³ konz. Salzsäure und 50 cm³ Wasser verschiedene Zeit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt wurden.

Tabelle 5

Die Fällungsgeschwindigkeit von Rheniumsulfid aus Lösungen mit 30% konz. HCl

Fällungs- dauer in Minuten	Ausgefallenes Re		Fällungs- dauer in Minuten	Ausgefallenes Re	
	in mg	in ‰		in mg	in ‰
10	6,98	24,93	60	28,14	100,5
20	21,56	77,00	90	28,20	100,7
30	26,05	93,25	120	28,20	100,7
40	27,77	99,18	150	28,05	100,2
50	28,07	100,3	180	28,17	100,6

Es zeigt sich, daß die Fällung relativ schnell erfolgt und bereits nach 50 Minuten das Rhenium quantitativ gefällt ist. Sobald das Rhenium noch nicht quantitativ abgeschieden ist, sind die Filtrate rötlichviolett gefärbt und nach einigem Stehen erfolgt die Ausscheidung eines schwarzen Niederschlages.

Die Fällung von Rhenium in der Wärme

Um zu prüfen, ob durch Fällung in der Wärme eine Änderung in den Optimalbedingungen der Sulfidfällung eintrat, wurde eine Versuchsreihe mit steigendem Säuregehalt in folgender Weise gefällt. Die Lösung wurde bis dicht auf den Siedepunkt erhitzt, dann vom Feuer genommen und während des Erhaltens Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 1 Stunde wurde filtriert und die Menge des ausgeschiedenen Sulfids ermittelt. Das Filtrat wurde erneut erhitzt und nunmehr 3 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet, worauf wiederum die Bestimmung des ausgeschiedenen Sulfids erfolgte. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe gibt Tabelle 6.

Tabelle 6

Fällung von Kaliumperrhenat durch H_2S in der Wärme

Nr.	Gehalt an HCl in $cm^3/100\ cm^3$	Rhenium gefunden		Summe	Fehler in mg	Ausgef. Re in ‰ d. angew.
		nach 1 ^h	nach 3 ^h			
1	0,0	—	—	—	—20,0	0,00
2	1,0	0,0	5,82	5,82	—14,18	29,1
3	2,0	1,65	8,07	9,72	—10,28	48,6
4	5,0	2,12	8,93	11,05	— 8,95	55,3
5	7,5	8,07	5,42	13,49	— 6,51	67,5
6	10,0	9,59	4,98	14,57	— 5,43	73,0
7	20,0	18,78	0,50	19,28	— 0,72	96,5
8	30,0	20,03	0,00	20,03	+ 0,03	100,2
9	50,0	20,05	0,11	20,16	+ 0,16	100,8
10	75,0	4,0	9,32	13,32	— 6,68	66,6

Auch hier zeigt sich, daß für die Fällung am günstigsten eine Säurekonzentration von 30 cm³ konz. HCl pro 100 cm³ Lösung ist und daß die Fällung innerhalb 1 Stunde beendet ist. Das erhaltene Sulfid setzt sich sehr gut ab und ist leicht zu filtrieren und auszuwaschen. Fällungen in Lösungen geringerer Säurekonzentration erfolgen erheblich langsamer und nicht quantitativ innerhalb einiger Stunden. Die erhaltenen Filtrate sind alle mehr oder weniger stark rötlichviolett gefärbt und lassen nach längerem Stehen noch Sulfid ausfallen.

Auffällig ist das Verhalten der Lösungen mit hoher Säurekonzentration (9 und 10). Bei Lösung 9 setzt die Fällung bereits beim Durchgang der ersten Schwefelwasserstoffblasen ein, der Niederschlag setzt sich jedoch etwas schwieriger ab als bei Versuch 8. Die Filtration führt zu einem völlig farblosen Filtrate, das jedoch beim Erhitzen sich etwas färbt und beim erneuten Einleiten von Schwefelwasserstoff dunkel gefärbten Schwefel fallen läßt, in dem wenig Rheniumsulfid enthalten ist. Ein gänzlich anderes Bild ergibt die Fällung bei Versuch 10. Hier setzt die Fällung des Rheniumsulfids sofort ein, aber der gebildete Niederschlag setzt sich nicht ab und läßt sich nur sehr schlecht filtrieren. Sobald jedoch versucht wird, ihn auszuwaschen, läuft er als Kolloid durchs Filter und bildet eine dunkelbraune grobkolloide Flüssigkeit. Auch durch erneutes Erhitzen und dreistündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff werden die Resultate nicht besser, es bleibt eine kolloide Trübe, die nicht filtrier- und auswaschbar war. Freilich gelingt es bei der Filtration durch ein sehr starkes Asbestpolster, Höhe etwa 4—5 cm, den Niederschlag anfangs zurückzuhalten und zu einem klaren und farblosen Filtrate zu kommen, das jedoch nicht völlig frei von Rhenium ist. Verdünnt man es mit Wasser auf eine Säurekonzentration von etwa 30% und leitet nach dem Erhitzen Schwefelwasserstoff ein, so tritt nach kurzer Zeit eine schwach rötliche Färbung auf und nach einigen Stunden fallen einige Sulfidlöckchen aus, ein Zeichen, daß noch Rhenium in der farblosen Lösung enthalten war. Es scheint, als ob in dieser stark sauren Lösung Rheniumsulfid die Neigung zur Bildung kolloider Niederschläge besitzt, und daß die Fällung nicht vollständig verläuft, vielleicht infolge einer geringen Löslichkeit von Rheniumsulfid in der starken Säure. Hierfür spricht, daß diese Erscheinung in der Wärme viel ausgeprägter auftritt als bei einer Fällung in der Kälte.

Auf Grund unserer Versuche ergibt sich, daß Rheniumlösungen am schnellsten quantitativ durch Schwefel-

wasserstoff in der Kälte sowohl als auch in der Wärme dann gefällt werden, wenn 100 cm³ Lösung 30 cm³ konz. Salzsäure enthalten. Ist die Acidität erheblich geringer, so erfolgt die Fällung sehr langsam; in sehr konzentriert saurer Lösung besteht Neigung zur Bildung von kolloidem Sulfid, das sich analytisch nicht verwerten läßt.

Die Empfindlichkeit der Schwefelwasserstofffällung

I. und W. NODDACK¹⁾ geben an, daß Lösungen mit Rheniumgehalten von weniger als 10 mg pro Liter durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt werden, sondern nur kolloide Lösungen bilden, aus denen das Rheniumsulfid durch ausfallende Fremdmetallsulfide mitgerissen werden kann. Nach unseren Beobachtungen schienen die Fällungen mit Schwefelwasserstoff in 30%iger Salzsäure noch bei erheblich niederem Rheniumgehalte zu erfolgen. Zur Feststellung der Grenze der Nachweisbarkeit wurden zu einem Gemisch von 70 cm³ Wasser und 30 cm³ konz. Salzsäure fallende Mengen an KReO₄-Lösung gegeben und in der Kälte 3 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Bei 1 mg Re pro 100 cm³, entsprechend 10 mg pro Liter, tritt nach 10 Minuten eine Rotfärbung der Lösung ein, der nach 15 Minuten die Bildung eines Niederschlages folgt. Der schwarze, sich gut absetzende Niederschlag ist leicht zu filtrieren.

Bei 0,5 mg Re erfolgt die Verfärbung der Flüssigkeit nach etwa 15 Minuten und nach 25 Minuten die Ausfällung des Sulfids.

0,1 und 0,075 mg pro 100 cm³ geben nach etwa 20 Minuten eine gerade sichtbare Verfärbung und nach 1—2 Stunden hat sich am Boden des Glases ein deutlich erkennbarer schwarzer Niederschlag gebildet.

Es sind demnach noch einwandfrei durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in 30%iger Salzsäure 0,075 mg Re pro 100 cm³ als Niederschlag erkennbar, das ist rund $\frac{1}{10}$ der früher angegebenen Menge.

Die Fällung von Rheniumsulfid aus alkalischer Lösung

Lösungen von Perrhenaten werden durch Ammoniak und Ammoniumsulfid nur nach sehr langer Zeit gefällt, jedoch beim Ansäuern soll sich Rheniumsulfid sofort quantitativ abscheiden.²⁾ Es schien

¹⁾ I. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1929), 357.

²⁾ I. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem **181** (1929), 18.

uns wichtig, auch diese Fällungsform von Rheniumsulfid etwas eingehender zu prüfen. Zu dem Zwecke wurden 20 cm³ Kaliumperrhenatlösung mit 28 mg Re mit 50 cm³ Wasser und 10 cm³ frisch bereitetem schwach gelben Schwefelammon (NH₄)₂S versetzt und etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Außer einer Verstärkung der Gelbfärbung der Lösung traten keine weiteren Erscheinungen auf. Ließ man das Gemisch jedoch einige Stunden stehen, so setzte langsam eine Rotfärbung der Lösung ein; nach 5—6 Stunden war sie dunkelrot gefärbt, fast schwarz, ohne daß eine Ausscheidung von festem Sulfid erfolgte. Beim Ansäuern schied sich das Rheniumsulfid schnell in großen gut absetzenden Flocken aus. Einige Vorversuche zeigten, daß für die Vollständigkeit der Fällung des Sulfids die Acidität wieder eine große Rolle spielte. Um ihren Einfluß zu erkennen, wurde die Fällung des Sulfids mit steigender Säuremenge ausgeführt und die Säure so bemessen, daß außer der zur Neutralisation des Ammoniumsulfids erforderlichen Menge pro 100 cm³ Lösung ein bekannter Überschuß vorhanden war. Die Menge des ausgeschiedenen Sulfids wurde wieder quantitativ bestimmt. Die Tabelle 7 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 7

Fällung des Rheniumsulfids aus schwefelammonhaltiger Lösung durch Säure

Nr.	Säure cm ³ angewandt	Konz. HCl Über- schuß in cm ³	Rhenium gefällt in mg	Fehler in mg
1	5,35	0,0	10,85	– 17,15
2	10,35	5,0	24,14	– 3,86
3	15,35	10,0	28,04	+ 0,04
4	25,35	20,0	28,20	+ 0,20
5	35,35	30,0	28,40	+ 0,40
6	55,35	50,0	28,80	+ 0,80

Die Fällungen wurden bei Wasserbadtemperatur vorgenommen. Nach dem Säurezusatz blieben die Kolben bei gelegentlichem Umschütteln noch 10 Minuten stehen. Der Sulfidniederschlag hatte sich nunmehr in großen Flocken abgesetzt, die sich gut filtrieren ließen.

Beim Zusatz der Säure erfolgte zuerst die Ausscheidung von rein weißem Schwefel. Kurz bevor alles Schwefelammon neutralisiert war, färbte sich die Lösung rotviolett, dann bräunlichrot. Auf weiteren Säurezusatz kam die Ausscheidung des Sulfids zustande, das sich sehr schnell zusammenballte.

Bei den Versuchen 1 und 2 erhielten wir rötlich gefärbte Filtrate, die auch nach 2 Stunden kein weiteres Sulfid absetzten, in allen anderen Fällen waren sie farblos und völlig klar.

Es zeigt sich auch hier, daß die quantitative Fällung nur bei einer höheren Säurekonzentration in der Lösung erfolgt, jedoch ist diese bedeutend geringer als bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff direkt aus saurer Lösung. Der Vorteil dieser Fällungsmethode ist der, daß die Fällung relativ schnell erfolgt und das Sulfid sich gut absetzt und filtrieren läßt. Der große Nachteil liegt darin, daß ein durch Schwefel stark verunreinigtes Sulfid ausfällt, das sich durch Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd viel schlechter oxydieren läßt als das aus saurer Lösung erhaltene. Außerdem enthielt es stets ein wenig Ammonsalz, das sich auch durch sehr starkes Waschen nicht restlos entfernen läßt, wahrscheinlich dürften die groben Sulfidflocken dieses eingeschlossen enthalten. Da aber Ammoniak bei unserer Oxydationsmethode zu Störungen führt, kann hier die Fehlerquelle für die beobachteten Pluswerte liegen.

Auch noch eine andere Erwägung spricht gegen diese Fällungsmethode des Rheniumsulfides. Liegen durch Schwefelammon fällbare Elemente, wie Eisen, Zink usw. vor, so besteht die Gefahr, daß die bereits ausgeschiedenen Metallsulfide durch das ausfallende und sie umhüllende Rheniumsulfid vor der quantitativen Auflösung in der Säure geschützt werden, wie Versuche mit zink- und eisenhaltigen Lösungen zeigten, wo sich in der Lösung des Perrhenates stets etwas Zink bzw. Eisen nachweisen ließ. Aus diesen Gründen verzichteten wir auf die Verwendung dieser Methode und benutzten nur die Abscheidung des Rheniums als Sulfid aus saurer Lösung in der folgenden Weise.

Fällungsvorschrift von Rheniumsulfid aus saurer Lösung

Die zu fällende Lösung wird mit so viel konzentrierter Salzsäure ($d = 1,19$) versetzt, daß sie auf 100 cm^3 mindestens $30\text{--}35\text{ cm}^3$ enthält. Dann wird sie auf etwa $90\text{--}95^\circ$ erhitzt und Schwefelwasserstoff in die erkaltende Flüssigkeit eingeleitet. Die Dauer des Einleitens soll mindestens 1 Stunde, besser $2\text{--}2\frac{1}{2}$ Stunde betragen. Nach der Filtration des Sulfids wird das Filtrat aufgekocht und wiederum mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei nicht gefallenes Rhenium durch eine anfänglich rötliche Färbung der Lösung erkenntlich, abgeschieden wird. Zum Auswaschen des Sulfids dient Schwefelwasserstoffwasser, dem etwa 5% Salzsäure zugesetzt sind.

Die Filtration von Rheniumsulfid

Die Filtration des Rheniumsulfids erfolgt in Rücksicht auf die nachfolgende Oxydation am bequemsten durch ein dem ALLIHN'schen

Rohr nachgebildeten Asbestfilterrohr. Der als Filtermaterial in neuerer Zeit etwas in Mißkredit geratene Asbest bewährt sich bei der Abtrennung des Rheniumsulfids aus der stark sauren Lösung ganz vorzüglich, vorausgesetzt, daß ein langfaseriger Asbest zur Verfügung steht. Wir richteten uns das Saugfilterrohr in folgender Weise her.

In ein zylindrisches Glasrohr von 20 mm Durchmesser und 7 cm Länge, das in ein Ablaufrohr von 7 mm Durchmesser und 7 cm Länge übergeht, wird ein genau passendes Porzellansiebplättchen gelegt und auf dieses durch Aufgießen der Asbestaufschlämmung in Wasser ein etwa 1—1,5 cm starkes Asbestpolster festgesogen, das durch Aufdrücken mit einem Glasstab etwas verdichtet wird. Durch Durchsaugen von 100 cm³ Wasser wird das Filter dicht geschlämmt und ist dann zur Verwendung geeignet. Zur Herstellung des geeigneten Asbestes, geht man von käuflichem, langfaserigem Asbest aus, der in Stücke von 1/2 cm Länge geschnitten wird.¹⁾ Durch kurzes Schütteln mit Wasser wird er zerteilt. Im Interesse einer schnellen Filtration ist es zweckmäßig, die feinsten Teile, die sich innerhalb 1/2 Stunde nicht absetzen, durch fünf- bis sechsmaliges Abschlämmen zu entfernen.

Von der Verwendung von Filtertiegeln ist entschieden abzuraten, da sie durch den feinen Sulfidniederschlag leicht verstopft werden und das Herauslösen des Niederschlages Schwierigkeiten bereitet. Ebenso sind Papierfilter ungeeignet, da sie bei der Oxydation mit Lauge und Wasserstoffsuperoxyd in einen feinen Brei zerfallen, der die weitere Verarbeitung der Lösung erschwert. Ein richtig hergestelltes Asbestfilter zeigt an der Wasserstrahlpumpe eine Filtrationsgeschwindigkeit von 100—150 cm³ pro Minute und hält dabei den Rheniumsulfidniederschlag vollständig zurück, auch wird die Filtrationsgeschwindigkeit durch den Niederschlag kaum verringert.

Ausgewaschen wird mit Schwefelwasserstoffwasser, dem etwa 5% Salzsäure zugesetzt sind.

2. Die Überführung des Rheniumsulfides in das Perrhenat

Zur Oxydation des Sulfids wird das möglichst trocken gesogene Asbestpolster mitsamt dem Niederschlage durch einen durch das Ablaufrohr des Filterrohres eingeführten Glasstab in ein mit 3—5 cm³ etwa 5%ige Natronlauge beschicktes Becherglas herausgedrückt, wobei die an den Wänden des Rohres haftenden Niederschlagsreste fast

¹⁾ Der im Handel erhältliche Asbest für Goochtiegel ist kaum brauchbar. Die Firma De Haen liefert einen geeigneten Asbest unter der Bezeichnung: Asbest, langfaserig.

quantitativ mitgenommen werden, so daß durch Ausspülen mit wenig Wasser das Filterrohr schnell quantitativ zu reinigen ist. Nachdem das Filterplättchen herausgenommen und abgespült ist, wird der Asbestpfropfen durch Schütteln etwas verteilt und durch Zusatz von 2—3 cm³ Perhydrol die Oxydation des Sulfids im bedeckten Becherglase eingeleitet, die auch in der Kälte schnell erfolgt, was am Verschwinden der Färbung des Asbestes zu verfolgen ist. Sollte nach einiger Zeit noch eine Färbung bestehen, so fehlt es an Wasserstoff-superoxyd. Ist der Asbest völlig weiß geworden, so fügt man noch 1 cm³ Perhydrol hinzu und läßt einige Stunden, am einfachsten über Nacht stehen. Nunmehr wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade der Überschuß an H₂O₂ zerstört und nach dem Abspritzen von Deckglas und Becherglaswänden der Asbest durch Filtration von der Lösung getrennt und mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen, was außerordentlich beschleunigt wird, wenn der Asbestbrei vor Aufgabe des neuen Waschwassers mit einem Glasstabe ausgedrückt wird. Das erhaltene Filtrat wird nach Zusatz einiger Tropfen Perhydrol auf etwa 20—30 cm³ eingengt, wobei sich gelegentlich einige Flöckchen von Kieselsäure und Al₂O₃ bzw. auch Asbestteilchen abscheiden, die durch Filtration durch ein kleines Filter jetzt leicht entfernt werden können. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wird die Perrhenatlösung, die etwa 50—60 cm³ betragen wird, mit einem Tropfen Methylorange versetzt und mit 2 n-H₂SO₄ vorsichtig angesäuert und in der Wärme mit Nitron gefällt.

Von Wichtigkeit ist für die Oxydation, daß die Lösung dauernd alkalisch bleibt, wovon man sich durch Prüfung mit einem Tropfen Indikator überzeugen muß. Andererseits ist es jedoch nicht wünschenswert, daß die Lösung sehr stark alkalisch ist, da sonst ein merklicher Angriff der Asbestfasern erfolgt. Der abfiltrierte Asbest ist ohne weiteres wieder zu verwenden, wenn er erneut in Wasser aufgeschlämmt ist. Ist er durch nicht oxydierten Schwefel verunreinigt, so empfiehlt es sich, diesen vor einer neuen Filtration durch schwaches Glühen zu entfernen.

3. Die Fällung des Nitronperrhenates

Die Fällung der erhaltenen Natriumperrhenatlösung mit Nitron und die Bestimmung des Nitronperrhenats erfolgt genau nach der bereits beschriebenen Methode.¹⁾

¹⁾ W. GEILMANN u. A. VOIGT, Die Bestimmung löslicher Perrhenate mit Hilfe von Nitron. Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 311.

Ein Bild von der Leistungsfähigkeit des geschilderten Verfahrens ergibt die Tabelle 8, wo die bei Verwendung von Kaliumperrhenat als Ausgangsmaterial erhaltenen Rheniumbestimmungen zusammengestellt sind.

Tabelle 8

Rheniumbestimmungen mit Nitron nach vorausgegangener Sulfidfällung

Nr.	Rhenium in mg		Fehler in mg	Nr.	Rhenium in mg		Fehler in mg
	angewandt	gefunden			angewandt	gefunden	
1	2,77	2,71	-0,06	7	25,62	25,73	+0,11
2	7,54	7,68	+0,14	8	27,39	27,21	-0,18
3	9,97	9,95	-0,02	9	36,38	36,30	-0,08
4	14,30	14,28	-0,02	10	46,36	46,42	+0,06
5	19,70	19,48	+0,22	11	50,89	50,90	+0,01
6	22,61	22,65	+0,04	12	72,42	72,41	-0,01

Die Übereinstimmung zwischen angewandter und gefundener Rheniummenge ist recht gut, der Fehler beträgt maximal 0,2 mg, während er durchschnittlich erheblich kleiner ist.

Die Zentrifugenmethode

Handelt es sich um die Bestimmung des Rheniums in kleinen Flüssigkeitsmengen und steht eine Zentrifuge zur Verfügung, so läßt sich das geschilderte Arbeitsverfahren erheblich vereinfachen, wenn die Abtrennung des gefällten Sulfids durch Zentrifugieren erfolgt. Die nachstehend geschilderte Arbeitsweise ergab recht günstige Resultate.

Die Rheniumlösung wurde mit $\frac{1}{3}$ ihres Volumens konzentrierter Salzsäure versetzt und nach dem Erwärmen im siedenden Wasserbade mit Schwefelwasserstoff gefällt. Da die wenigen Kubikzentimeter Lösungen sehr schnell abkühlen, wurde das Zentrifugenglas zu Beginn der Fällung in ein Becherglas mit 200 cm³ siedend heißem Wasser gestellt. Nachdem 1—1½ Stunden H₂S eingeleitet war, wurde das ausgeschiedene Sulfid durch ¼ständiges Zentrifugieren mit 2500 Touren am Boden des Glases gesammelt und die überstehende Flüssigkeit sorgfältig abgehebert, was sehr leicht gelingt, da der Niederschlag recht fest haftet. Zum Auswaschen wird der Niederschlag mit salzsaurem Schwefelwasserstoffwasser aufgewirbelt und erneut durch Zentrifugieren abgeschieden, worauf auch das Waschwasser abgesogen wird. Das Zentrifugieren und Abhebern der Lösungen machen keinerlei Schwierigkeiten, jedoch bildet sich gelegentlich auf der Oberfläche der

Lösung ein feines Sulfidhäutchen, das nur durch längeres Zentrifugieren nach dem Auftropfen von etwas Äther mit der Hauptmasse des Sulfidniederschlags zu vereinigen ist.

Die Oxydation des Sulfides zum Perrhenat erfolgt direkt im Zentrifugengläse durch Zusatz von 1—2 cm³ 3%iger Natronlauge und 1—2 cm³ Perhydrol. Sollte nach dem Erwärmen und Zerstören des Wasserstoffsuperoxydüberschusses noch einige Schwefelflöckchen vorhanden sein, die sich durch Oxydation mit H₂O₂ nicht entfernen lassen, so werden sie durch Zentrifugieren und Abhebern der Lösung entfernt. Die erhaltene Perrhenatlösung wird in ein kleines Becherglas überführt und im Volumen von 30—50 cm³ mit Nitron gefällt. Die Ergebnisse der nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen sind recht gut und in der Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9
Rheniumbestimmungen nach der Zentrifugenmethode

Rhenium in mg		Fehler in mg	Rhenium in mg		Fehler in mg
angewandt	gefunden		angewandt	gefunden	
2,86	2,91	+0,05	5,07	5,03	-0,04
3,47	3,28	-0,19	5,91	5,83	-0,08
4,41	4,50	+0,09	8,90	8,99	+0,09
5,40	5,22	-0,18	9,59	9,65	+0,06
5,48	5,35	-0,13	10,42	10,40	-0,02

Zu beachten ist natürlich, daß die Sulfidfällung quantitativ verlaufen ist. Zur Sicherheit ist es daher erforderlich, die vom Rheniumsulfid abgeheberte Flüssigkeit erneut mit H₂S nach dem Erwärmen zu sättigen und einen etwa auftretenden Sulfidniederschlag durch Zentrifugieren zu sammeln. Rheniumsulfid, auch in geringster Menge, färbt den stets auftretenden Schwefelniederschlag dunkel. Durch etwas NaOH + H₂O₂ wird das Rhenium herausgelöst und mit der Hauptmenge vereinigt.

Rheniumbestimmungen neben einigen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen

Die schnelle Überführbarkeit von Rheniumsulfid in das leicht lösliche Perrhenat schien die Möglichkeit der Trennung von allen den durch H₂S aus saurer Lösung fällbaren Metallen zu bieten, die durch die alkalische Oxydation nicht in lösliche Salze überführt werden oder deren lösliche Alkalisalze keine schwerlöslichen Nitronverbindungen ergeben. Zur Prüfung wurden Rheniumbestimmungen

in der beschriebenen Weise neben mit Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen vorgenommen und hierbei in folgender Weise vorgegangen. Das Gemisch wird wie bei der Rheniumbestimmung allein mit Schwefelwasserstoff gefällt, die durch Asbest abfiltrierten Sulfide werden oxydiert, der Asbest mitsamt dem ausgeschiedenen Metalloxyde wird abfiltriert und im Filtrate, eventuell nach dem Einengen, das Rhenium mit Nitron gefällt. Die Ergebnisse einer Anzahl derartiger Versuche zeigt Tabelle 10.

Tabelle 10
Rheniumbestimmungen neben anderen Metallen

Nr.	Fremdmetall	Menge in g	Rhenium in mg		Fehler in mg
			angewandt	gefunden	
1	Kupfer	0,1275	22,97	22,88	-0,09
2	"	0,0638	28,89	28,76	-0,13
3	"	0,0319	32,96	32,73	-0,23
4	Blei	0,0990	25,53	25,36	-0,17
5	"	0,0495	27,54	27,54	±0,0
6	"	0,0248	30,75	30,65	-0,10
7	Quecksilber	0,300	18,16	18,05	-0,11
8	"	0,300	26,84	26,88	+0,04
9	"	0,300	30,11	30,35	+0,24

Die erhaltenen Ergebnisse sind recht gut und die auftretenden Fehler im allgemeinen nicht größer als bei der Bestimmung des Rheniums in reiner Lösung. Bei der Ausführung der Sulfidfällung ist jedoch zu berücksichtigen, daß zur quantitativen Rheniumfällung die Acidität der Lösung so ist, daß die gleichzeitige quantitative Fällung der anderen Sulfide unterbleiben kann. Man geht daher am besten so vor, daß man zuerst bei der hohen Acidität das Rhenium unter genauer Innehaltung der angegebenen Vorschrift fällt und erst später durch stärkeres Verdünnen oder Abstumpfen der freien Säure durch Ammoniak, die für die Fällung des Fremdmetalls günstige Säurekonzentration einstellt, so daß beide Sulfide nacheinander quantitativ ausfallen. Im allgemeinen setzen sich diese Mischsulfide bedeutend leichter ab und sind besser zu filtrieren als Rheniumsulfid allein. Die Oxydation des Mischsulfids bereitet keinerlei Schwierigkeiten, jedoch ist das gründliche Auswaschen des Gemisches von Asbest und Metallhydroxyd etwas schwieriger durchzuführen als bei der alleinigen Anwesenheit von Rhenium.

Auch neben den Sulfiden von Arsen, Antimon und Zinn läßt sich Rhenium nach diesem Verfahren bestimmen. Arsensulfid wird durch Lauge und Superoxyd in lösliches Natriumarsenat überführt, das

keine schwerlösliche Nitronverbindung bildet, so daß die Abtrennung des Perrhenats durch Nitron leicht möglich ist. Etwas ungünstiger liegen die Verhältnisse beim Antimon und Zinn. Die Oxydation von Antimonsulfid führt zur Bildung von unlöslichen Natriumantimonaten, die sich sehr schlecht filtrieren und auswaschen lassen, so daß mit Rheniumverlusten zu rechnen ist. Das gleiche gilt vom Zinn, wo vor allem beim Ansäuern der alkalischen Lösung unlösliche schlecht filtrier- und auswaschbare Zinnsäure ausfällt. Die Ergebnisse einiger Rheniumbestimmungen neben diesen drei Elementen zeigt die Tabelle.

Tabelle 11
Rheniumbestimmungen neben As, Sb, Sn

Nr.	Fremdmetall	Menge in g	Rhenium in mg		Fehler in mg
			angewandt	gefunden	
1	Arsen	0,1808	16,56	16,40	-0,16
2	„	0,0452	19,75	19,71	-0,04
3	Antimon	0,0167	21,85	21,82	-0,03
4	„	0,0834	18,32	18,15	-0,17
5	„	0,0668	18,76	11,81	-6,95
6	Zinn	0,0276	24,71	24,77	+0,06
7	„	0,0589	22,51	22,74	+0,23
8	„	0,0332	18,22	12,57	-5,65

Die bei Anwesenheit von Arsen gefundenen Rheniumwerte lassen nichts zu wünschen übrig. Bei Gegenwart von Antimon und Zinn kann man gute Resultate erhalten, wenn dem Auswaschen der unlöslichen Rückstände besondere Aufmerksamkeit zugewandt und mit mindestens 100—150 cm³ Wasser ausgewaschen wird. Sobald nicht genügend gewaschen ist, treten erhebliche Minusfehler auf, wie die Versuche 5 und 8 dartun.

Eine Trennung von Molybdän und Rhenium nach dieser Arbeitsmethode ist nicht möglich, da das Molybdänsulfid leicht zu löslichem Natriummolybdat oxydiert wird, das ebenfalls eine schwer lösliche Nitronverbindung bildet, so daß Molybdän und Rhenium durch Nitron aus der oxydierten Lösung gemeinsam gefällt werden.

Die Anwendung der Natriumsuperoxydschmelze zur Oxydation von Rheniumverbindungen

Die Überführung von frisch gefälltem und auch von wenig gealtertem Rheniumsulfid in das Perrhenat gelingt leicht durch die Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Lauge. Auf trockenem Wege

hergestelltes und hochoverhitztes Rheniumsulfid wird dagegen nur sehr langsam und gelegentlich auch nur unvollkommen auf nassem Wege gelöst, während der Aufschluß durch Schmelzen mit Natrium-superoxyd sehr schnell zum Ziele führt. Durch Kombination des Natrium-superoxydaufschlusses mit dem Nitronverfahren wäre eine einfache Möglichkeit zur Rheniumbestimmung in unlöslichen Verbindungen gegeben, wenn gezeigt werden konnte, daß die große Menge an Alkalisalzen in der erhaltenen Lösung keinen Einfluß auf die Fällung des Nitronperrhenates ausübten. Daher wurden Fällungen von bekannten Mengen Kaliumperrhenat mit Nitron in Gegenwart größerer Mengen an Natriumsulfat vorgenommen und hierbei die folgenden Ergebnisse erhalten.

Tabelle 12

Fällung von Nitronperrhenat neben Natriumsulfat

Nr.	Menge Na_2SO_4 in g pro 80 cm^3	Na_2SO_4 % in Lösung	Rhenium in mg		Fehler in mg
			angewandt	gefunden	
1	0,016	0,02	24,17	24,30	+0,13
2	0,16	0,20	20,11	20,14	+0,03
3	0,82	1,24	19,75	19,74	-0,01
4	1,64	2,05	27,95	28,14	+0,19
5	3,28	4,10	21,93	22,02	+0,09
6	8,20	12,40	22,94	23,01	+0,07

Es zeigt sich, daß der Gehalt an Natriumsulfat in der Lösung, wie zu erwarten war, ohne jeden Einfluß auf die Rheniumfällung ist und daß in einer Lösung, die pro 100 cm^3 $12 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ enthält, das Rhenium mit der gleichen Sicherheit bestimmt werden kann wie in einer nahezu salzfreien Lösung. Diese $12,4 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ würden einer Natrium-superoxydmenge von etwa 7 g entsprechen und in einem Aufschluß mit einer derartigen Menge wären $20\text{--}25 \text{ mg}$ Rhenium noch ohne Störung zu ermitteln. Zur Rheniumbestimmung durch Natrium-superoxydaufschluß schmolzen wir das Rheniumsulfid mit der 8- bis 10fachen Menge eines Gemisches von 1 Teil Soda und 1 Teil Natrium-superoxyd im Nickeltiegel, was ohne jede Schwierigkeit gelingt. Die Schmelze wurde mit Wasser gelöst, die ausgeschiedenen Nickeloxysulfide durch Filtration entfernt und nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 und Einengen auf $60\text{--}80 \text{ cm}^3$ mit Nitron gefällt.

Als Ausgangsmaterial diente ein aus Rheniumresten gefälltes unreines Sulfid, das an der Luft getrocknet und fein zerrieben war. Immerhin ist die Übereinstimmung der Werte bei den verschiedenen großen Einwaagen recht gut.

Tabelle 13
Rheniumbestimmungen durch Superoxydaufschluß

Nr.	Angewandt Rheniumsulfid in g	Gefunden mg Re	Gehalt an Re in %
1	0,0552	26,98	48,88
2	0,1313	64,47	49,10
3	0,1646	80,70	49,03
4	0,0748	36,64	48,98
5	0,1088	52,22	49,11

Der Aufschluß mit Superoxyd läßt sich selbstverständlich auch zur Schwefelbestimmung benutzen und man erhält sowohl den Wert für Schwefel wie auch für Rhenium in einem Arbeitsgange, wenn man die Auflösung der Superoxydschmelze auf ein bekanntes Volumen auffüllt und einen Teil zur Bestimmung des Rheniums und den zweiten zur Bestimmung des Schwefels in der üblichen Weise verwendet.

Die Analyse zweier bei präparativen Arbeiten erhaltener Rheniumsulfide nach diesem Verfahren führte zu folgenden Ergebnissen.

I.	II.
Re = 71,47 %	96,64 %
S = 26,23 %	0,17 %
Quarz = 2,17 %	3,33 %
99,87 %	100,14 %

Nr. 1 ist ein durch Zusammenschmelzen von Rhenium mit Schwefel erhaltenes Sulfid, während Nr. 2 das aus diesem durch thermischen Abbau erhaltene Endprodukt darstellt. Unter Berücksichtigung der in den Präparaten enthaltenen unvermeidlichen Gefäßmaterialsplitter ergänzen sich die Werte sehr gut zu 100.

Zusammenfassung

Es wird eine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Rheniums angegeben, die darauf beruht, daß das Rhenium aus seiner Lösung durch Schwefelwasserstoff als Sulfid abgeschieden wird und nach seiner Oxydation zum Perrhenat als Nitronperrhenat quantitativ bestimmt wird.

Die Bestimmung läßt sich mit einem maximalen Fehler von 0,1—0,2 mg Re durchführen. Die Bedingungen für die quantitative Abscheidung von Rheniumsulfid und dessen Oxydation zum Perrhenat werden ermittelt.

Rheniumbestimmungen sind nach dem angegebenen Verfahren auch bei Gegenwart anderer durch Schwefelwasserstoff fällbarer Elemente durchzuführen.

Der Aufschluß mit Natriumsuperoxyd ist zur Oxydation schwer löslicher Rheniumverbindungen geeignet.

Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. W. BILTZ danken wir für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse und der Hannoverschen Hochschulgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln zur Beschaffung von Kaliumperrrhenat.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie, November 1930.

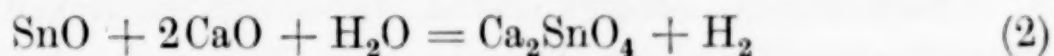
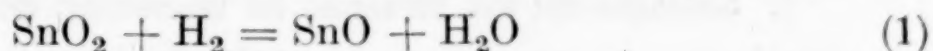
Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1930.

Beiträge zur Katalyse der Reaktionen zwischen festen StoffenZweite Mitteilung¹⁾**Reaktionsmechanismus der katalytischen Stannatbildung**

Von SETSURÔ TAMARU und NOBORU ANDÔ

Einleitung

Bei ihren früheren Untersuchungen über die katalytische Bildung von Stannat aus Kalk und Zinnoxid haben die Verfasser¹⁾ gefunden, daß ein Gemisch von Zinnoxid und Kalk, ohne Zusatz erhitzt, kaum Stannat bildet, während in Gegenwart von Spuren verschiedener Katalysatoren, insbesondere von Reduktionsmitteln, die Reaktion beschleunigt wird, und daß diese Reaktion mit Wasserstoff als Katalysator in zwei Stufen verläuft, in deren erster der Druck des Wasserstoffs sehr schnell absinkt, während er in der zweiten langsam ansteigt. Um diese Erscheinung zu erklären, wurde eine Theorie über den Reaktionsmechanismus entwickelt, die besagt, daß zwei Reaktionen:



mit Zinnoxidul als Zwischenprodukt, hintereinander so lange ablaufen, bis das Zinnoxid vollständig in Orthostannat verwandelt ist. Die vorliegende Mitteilung behandelt die quantitative Aufklärung der Erscheinung.

Es seien zunächst die Ergebnisse einiger Vorversuche mitgeteilt, die gemacht wurden, um festzustellen, ob sich die Resultate mit Zinnoxiden verschiedener Herkunft reproduzieren lassen. Ein Gemisch von Cassiterit und Kalk vom Molenverhältnis $\text{SnO}_2:7\text{CaO}$ zuerst kurz in Sauerstoff, dann im Vakuum bei 900°C 1 Stunde lang erhitzt gibt nämlich, wie früher mitgeteilt wurde, an kochende Salzsäure (1:1) keine Spur Zinn ab, während von der in einem künstlich hergestellten Zinnoxid enthaltenen Zinnmenge unter denselben Bedingungen²⁾ etwa

¹⁾ Erste Mitteilung: SETSURÔ TAMARU u. NOBORU ANDÔ, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 385.

²⁾ Im folgenden werden diese Bedingungen als „Bedingungen des Nullversuches“ bezeichnet.

5% säurelöslich werden. Auch die Verlängerung der Erhitzungsdauer auf 10 Stunden ändert an diesem Ergebnis nichts.

Eine Probe Zinnoxid wurde aus reinem, metallischem Zinn durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,38 und darauf folgendes mehrstündiges Erhitzen der zunächst gewonnenen und gut ausgewaschenen Metazinnsäure bei 1150°C hergestellt. Unter den Bedingungen des Nullversuches ergab diese Probe einen Reaktionsbetrag der Stannatbildung von 3,6%, ein von dem früher mitgeteilten nicht allzusehr abweichendes Resultat. Wurde aber eine andere Probe so behandelt, daß die zunächst entstandene Metazinnsäure nicht bei 1150°C, sondern nur bei 900°C mehrere Stunden lang geglüht wurde, so ergab sich unter den Bedingungen des Nullversuches ein weit höherer Wert des Reaktionsbetrages, nämlich 7,25%, der aber nach Glühen derselben Probe bei 1150°C auf 4,6% zurückging. Ein außerordentlich hoher Wert des Reaktionsbetrages, nämlich 14%, zeigte sich bei einer Probe von Kahlbaum'schem Zinnoxid, der wieder auf 4,5% zurückging, wenn diese Probe bei 1150°C mehrere Stunden lang geglüht worden war.¹⁾ Das Ergebnis dieser Vorversuche ist also, daß die Reproduzierbarkeit unter der Bedingung ausreicht, daß immer stark bei hoher Temperatur geglühtes Zinnoxid zur Anwendung gelangt.

I. Gleichgewicht des Stannates im Wasserstoff-Wasserdampfgemisch

Nach der in unserer ersten Mitteilung entwickelten Theorie des Reaktionsmechanismus entsteht aus Zinnoxid und Kalk bei der katalytischen Stannatbildung Dicalciumorthostannat in einer Atmosphäre, die aus Wasserstoff und Wasserdampf oder auch aus Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zusammengesetzt ist. Es ist in ihr beständig. Das Verhältnis der Teildrucke dieser Gase bestimmt dabei die Richtung der Reaktion. Um zunächst dieses Verhältnis — die Gleichgewichtskonstante der Reduktion des Stannats durch Wasserstoff — zu bestimmen, wurden die nächsten Versuche angestellt.

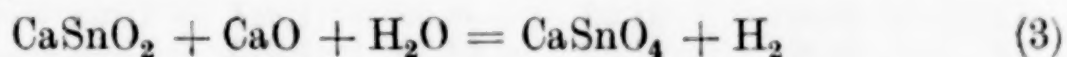
In einer Atmosphäre von den bekannten Teildrucken P_{H_2} und P_{H_2O} wurde eine Probe Stannat mit einem Überschuß von Kalk bei einer bestimmten Temperatur erhitzt und das Verhältnis $P_{H_2}:P_{H_2O}$ in den entsprechenden Grenzen so lange variiert, bis ein Farbumschlag

¹⁾ Nach TOKIDI UTIDA, Report Govern. Inst. Indust. Research, Osaka, Nr. 1, 2 (1921), nimmt die Deckkraft des Zinnoxids in Email außerordentlich stark zu, wenn eine bei niedrigen Temperaturen hergestellte Probe Zinnoxid bei 1300°C geglüht wird. Es wird vermutet, daß eine Formänderung des Zinnoxids der Grund dieser Erscheinung ist.

gerade eintrat. Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und langsam durch eine passende Apparatur geleitet, die zwischen das Reduzierventil der Wasserstoffbombe und eine Kapselpumpe eingebaut war. Der Wasserstoff durchströmte unter bekanntem und durch einen Manostaten geregelter Druck eine Wassermenge von bekannter Temperatur¹⁾, um hierbei die dem Sättigungsdruck entsprechende Wasserdampfmenge aufzunehmen. Dann durchstrich das Gasgemisch eine Schicht von festem Stannat bei der hohen Temperatur des Ofens. Nun wurde das Verhältnis $P_{H_2}:P_{H_2O}$ variiert und jedesmal beobachtet, ob sich das weiße Stannat im Ofen schwärzte oder das graue Reduktionsprodukt wieder aufhellte. Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse.

Wie aus dem Teil A der Tabelle 1 hervorgeht, liegt die Gleichgewichtskonstante für die Reduktion des Stannats bei etwa 1,985, wobei die Reaktion eben noch in der Richtung der Reduktion verläuft.—

Bei ihren Versuchen über die Einwirkung von Zinnoxidul auf Kalk haben TAMARU und SAKURAI²⁾ gefunden, daß sich dabei eine Verbindung von der Zusammensetzung $CaO \cdot SnO$ bildet, und daß das so gebildete Stannit in Gegenwart von überschüssigem Kalk unter Einwirkung von Wasserdampf bei hoher Temperatur nach der Gleichung

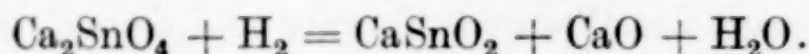


zersetzt wird. In strömendem Wasserdampf läuft diese Reaktion in Richtung der Oxydation von links nach rechts. Ihre Gleichgewichtskonstante konnte von der Stannitseite her nach der oben geschilderten Methode bestimmt werden, indem man an Stelle von Orthostannat, diesmal ein Gemisch von Kalk und Stannit in einer Atmosphäre von Wasserstoff und Wasserdampf bei einer gegebenen Temperatur erhitzte. Der Teil B von Tabelle 1 enthält das Ergebnis. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (3) liegt in der Nähe von 1,973, wobei die Reaktion noch eben in der Richtung der Oxydation verläuft. Vergleicht man diese Zahl mit dem früheren Ergebnis (Teil A der Tabelle 1), das zeigt, daß diese Konstante von der entgegengesetzten Richtung her bestimmt einen praktisch übereinstimmenden Wert, nämlich rund 1,985 aufweist, so findet man die Bestätigung dafür, daß die Gleich-

¹⁾ Diese Temperatur wurde niedriger gewählt als die Zimmertemperatur, um durch Kondensation von Wasserdampf verursachte Ungenauigkeiten auszuschließen. Die volle Sättigung mit Wasserdampf wurde durch eine besondere Vorrichtung sichergestellt.

²⁾ Vgl. S. TAMARU u. H. SAKURAI, Z. anorg. u. allg. Chem. 195 (1931), 24.

gewichtskonstante der Reaktion (3) wirklich bei 1,985 liegen und daß die Reaktionsgleichung des Stannates lauten muß:



Für ihre Gleichgewichtskonstante K_{900} gilt also die Beziehung

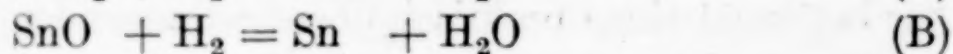
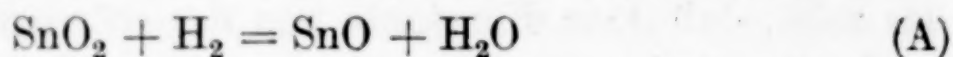
$$K_{900} = P_{\text{H}_2} : P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,98.$$

Tabelle 1

Vers.- Nr.	Gesamtdruck $P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ mm (beob.)	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ mm	P_{H_2} mm	$P_{\text{H}_2} : P_{\text{H}_2\text{O}}$	Art des Farbumschlags
Teil A: mit Stannatkalkgemisch					
1	262,0	31,82	230,2	7,24	Weiß → tiefgrau
2	49,5	31,82	17,7	0,56	Weiß → unverändert
3	127,0	31,82	95,2	2,99	Weiß → tiefgrau
4	84,7	31,82	52,9	1,67	Weiß → unverändert
5	105,2	31,82	73,4	2,31	Weiß → grau
6	94,9	31,82	63,1	1,98	Weiß → eben grau
7	90,5	31,82	58,7	1,85	Weiß → unverändert
8	92,7	31,82	60,9	1,913	Tiefgrau → fast weiß
9	87,1	31,82	55,3	1,74	Dunkel → weiß
10	93,0	31,82	61,18	1,922	Dunkel → weiß
11	95,0	31,82	63,18	1,985	Weiß → eben grau
Teil B: mit Stannitkalkgemisch					
12	90,4	31,82	58,58	1,841	Grau → weiß
13	94,6	31,82	62,78	1,973	Grau → fast weiß

Bemerkungen zu Tabelle 1: Die Wassertemperatur im Thermostaten war $30,0^\circ$ und somit P_{H_2} immer = 31,82 mm. Die Temperatur des Ofens, in welchem sich das Stannat befand, betrug 900°C . Die Stannatproben waren zu 100% säurelöslich, stammten aus dem Gemisch $\text{SnO}_2 + 7\text{CaO} + 0,05\text{H}_2$ und enthielten somit einen Überschuß von Kalk. Bei Versuch Nr. 8 und 10 wurde das Endprodukt von Versuch Nr. 3 benutzt. Die Dauer der Erhitzung der Probe in der jeweils gewählten Atmosphäre bei 900°C war jedesmal $\frac{1}{4}$ Stunde. Das Stannitkalkgemisch war durch Kondensation von Zinnoxiduldampf auf Kalk hergestellt. Es entsprach einer Zusammensetzung $\text{SnO} + 3,088\text{CaO}$.

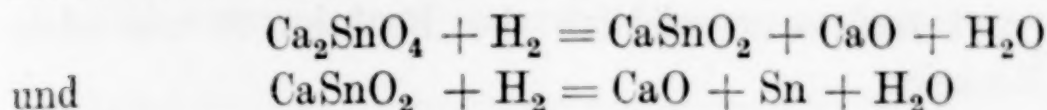
Aus Daten von WÖHLER und BALTZ¹⁾ kann man durch Extrapolation die Gleichgewichtskonstanten (K' und K'') der Reaktionen



extrapolieren. Man findet für $K'_{900} = 0,04$ und für $K''_{900} = 0,08$. Stannat ist sehr viel beständiger gegen Reduktionsmittel als Zinnoxid und Zinnoxidul.

¹⁾ L. WÖHLER u. O. BALTZ, Z. Elektrochem. 27 (1921), 414; vgl. auch die Diskussion dieser Gleichgewichtswerte weiter unten.

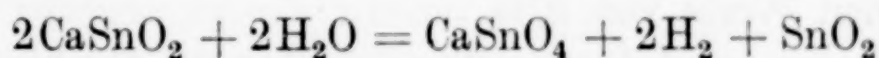
Endprodukt der Reduktion von Orthostannat durch Wasserstoff ist aber nicht Stannit, sondern metallisches Zinn. In Salzsäure vom Mischungsverhältnis 1:1 löste sich nämlich das Reduktionsprodukt nicht restlos, sondern hinterließ eine schwarze Suspension, die sich dann bei Zusatz einer Spur von Kupfer oder Platinsalz unter Wasserstoffentwicklung auflöste. Es sieht also so aus, als ob zwei Reaktionen:



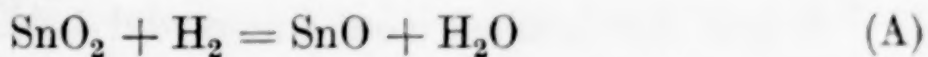
bei fast demselben Grenzwerte von $K = 1,98$ hintereinander in beiden Richtungen laufen. Wir werden später sehen, daß diese Vorstellung mit anderen Beobachtungen in Einklang steht.

In einer anderen Versuchsreihe haben wir festgestellt, daß ein graues Stannitkalkgemisch von der Zusammensetzung $\text{CaSnO}_2 + 0,588 \text{ CaO}$ erst bei einem sehr viel niedrigerem Werte von K , nämlich bei 0,0116 weiß wurde, während nach Teil B der Tabelle 1 bei einem Stannitkalkgemisch von der Zusammensetzung $\text{CaSnO} + 2,088 \text{ CaO}$ der Farbumschlag schon bei einem Wert für K eintritt, der bei 1,973 gelegen ist. Dies liegt daran, daß nach Oxydation des Gemisches mit wenig Kalk das Zinn nicht nur in Form von Orthostannat, sondern teilweise auch als freies Zinnoxid zugegen ist, während nach Oxydation des Gemisches mit viel Kalk das Zinn ausschließlich als Orthostannat vorhanden sein muß.¹⁾ Deshalb ist der Farbumschlag im ersten Falle bei einem Werte von $K = \text{etwa } 0,04$, im anderen bei einem Werte von 1,98 zu erwarten.

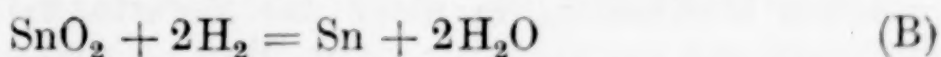
Die eben erwähnte Tatsache, daß das Gemisch $\text{CaSnO}_2 + 0,588 \text{ CaO}$ bei einem Wert der Gleichgewichtskonstanten von 0,0116 nach der Gleichung



vollständig zu $\text{CaSnO}_4 + \text{SnO}_2$ oxydiert wurde, besagt nichts anderes, als daß das gebildete Zinnoxid unter diesen Umständen nicht reduziert werden kann, ein Hinweis darauf, daß der aus den WÖHLER'schen Daten für die Reaktion



berechnete Wert zu niedrig sein muß. Für die Reaktion

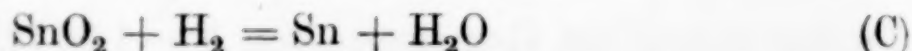


haben EASTMAN und ROBINSON²⁾ den Wert von 0,144 für K_{900} angegeben. Diese Autoren beobachteten die Bildung und das Ver-

¹⁾ S. TAMARU u. H. SAKURAI, l. c.

²⁾ E. D. EASTMAN u. C. ROBINSON, Journ. Am. Chem. Soc. 50 (1928), 1106.

schwinden einer Haut auf der Oberfläche von flüssigem Zinn bei hohen Temperaturen und nahmen einfach an, daß diese Haut nichts anderes sei als SnO_2 . Zu dieser Annahme glaubten sie sich berechtigt, weil bekannt war, daß bei Temperaturen zwischen 650 und 900° Zinnoxidul unbeständig ist. Da aber das Zinnoxidul doch wenigstens kurze Zeit teilweise beständig sein wird, ist es fraglich, ob der Wert von EASTMAN und ROBINSON wirklich der Reaktion B und nicht vielleicht der Reaktion



entspricht. Wenn EASTMAN und ROBINSON recht mit ihrer Annahme haben, daß die Reduktion von Zinnoxid nach Gleichung B verläuft, wobei die Gleichgewichtskonstante von 0,144 dieser Reaktion zugehört, so müssen auch die Gleichgewichtskonstanten (A) und (C) den gleichen Wert besitzen:

$$K_{(\text{A}) 900} = K_{(\text{C}) 900} = 0,144.$$

Diese Konstanten sind mit denen von WÖHLER und BALTZ direkt vergleichbar, aus deren Daten sich errechnen lassen:

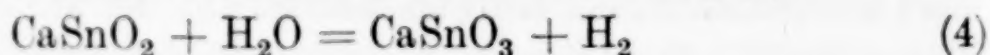
$$K_{(\text{A}) 900} = 0,04 \quad \text{und} \quad K_{(\text{C}) 900} = 0,08.$$

Trifft aber die EASTMAN-ROBINSON'sche Annahme nicht zu, haben sie mit anderen Worten das Gleichgewicht der Reaktion (C) bestimmt, so ist

$$K_{(\text{C}) 900} = 0,144,$$

während über $K_{(\text{A}) 900}$ nichts ausgesagt wird. Unsere eigenen Versuche, die für $K_{(\text{A}) 900}$ einen Wert ergeben, der über 0,116 liegt, verträgt sich sehr gut mit dem Werte von $K_{(\text{A}) 900} = 0,144$, widerspricht aber dem WÖHLER'schen Werte von 0,04.

Nach TAMARU und SAKURAI¹⁾ entsteht, wenn das Stannit CaSnO_2 bei Gegenwart von Zinnoxidul mit Wasserdampf oxydiert wird, an Stelle von Orthostannat, Metastannat nach Gleichung (4):



Wegen Anwesenheit von Zinnoxidul bzw. von Zinnoxid läßt sich die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion (4) nicht ohne weiteres bestimmen, da nicht das Metastannat, sondern das Oxyd bzw. Oxydul zuerst in seiner Farbe umschlägt und zwar schon bei den sehr niedrigen Werten von 0,04 oder 0,144 für das Verhältnis $\text{P}_{\text{H}_2} : \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$.

¹⁾ S. TAMARU u. H. SAKURAI, l. c.

II. Reaktionsmechanismus der katalytischen Stannatbildung

Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten derjenigen Reaktionen, die bei der katalytischen Stannatbildung in Betracht kommen, verhilft dazu, den Reaktionsmechanismus quantitativ aufzuklären. In Gegenwart von überschüssigem Kalk ergibt sich das folgende Schema:

		$P_{H_2}:P_{H_2O} = K_{200}$
I	$SnO_2 + H_2 = SnO + H_2O$	$\left. \begin{matrix} 0,04 \\ 0,144 \end{matrix} \right\} K_I$
II	$SnO + CaO = CaSnO_2$	—
III	$CaSnO_2 + CaO + H_2O = Ca_2SnO_4 + H_2$. .	1,98 K_{III}
IV	$CaSnO_2 + H_2 = Sn + CaO + H_2O$	1,98 K_{IV}

Durch eine geringe Menge Wasserstoff wird die Reduktion von Zinnoxid nach Gleichung (I) eingeleitet; in Gegenwart von Kalk wird das entstandene Oxydul nicht weiter zum metallischem Zinn reduziert, sondern verbindet sich nach Gleichung (II) mit Kalk zu Stannit. Auf dieses wirkt der nach Gleichung (I) entstandene Wasserdampf oxydierend und bildet nach Gleichung (III) Stannat und Wasserstoff, der jetzt von neuem auf Zinnoxid nach Gleichung (I) reduzierend einwirkt. Die Reaktion (I) ist die Ursache für den früher ermittelten starken Druckabfall, mit dem die Gesamtreaktion beginnt und der in Fig. 7 unserer ersten Mitteilung graphisch dargestellt ist. Solange der Partialdruck des Wasserstoffes klein bleibt, schreitet die Bildung von Stannit und Stannat nach Gleichung (II) und (III) fort, oder genauer formuliert, solange für das Partialdruckverhältnis noch die beiden Bedingungen erfüllt werden:

$$K_I < P_{H_2}:P_{H_2O} < K_{III}$$

$$K_I < P_{H_2}:P_{H_2O} < K_{IV}.$$

Diese Bedingungen aber werden erfüllt, solange das Zinnoxid noch nicht aufgebraucht ist. Nach seinem Verschwinden steigt der Partialdruck des Wasserstoffes nach Reaktion III. Die Reaktion IV kann nicht eher beginnen, als bis für das Verhältnis $P_{H_2}:P_{H_2O}$ ein Wert von rund 1,98 erreicht ist. Es ist möglich, daß K_{IV} ein wenig kleiner als K_{III} ist. Dann wird der Druck nicht mehr weiter steigen, wenn das Verhältnis $P_{H_2}:P_{H_2O}$ den Wert K_{IV} erreicht hat, da die neu entwickelte Wasserstoffmenge jetzt nach Reaktion IV verzehrt wird, während Reaktion III noch weiter fortschreitet. Es wird nun deutlich, daß metallisches Zinn niemals in den Reaktionsprodukten aufgefunden werden kann, solange

die Reaktion unvollständig oder mit anderen Worten noch Zinnoxid in der Masse zurückgeblieben ist. Aber wenn in dieser das freie Zinnoxid auch vollständig verschwunden ist, wird metallisches Zinn nur in Spuren auftreten können. Denn die Reaktion IV tritt ja erst ein, wenn das Partialdruckverhältnis den Wert von rund 1,98 erreicht hat und fast alles Zinn bereits zu Stannat und Stannit umgewandelt worden ist. Das im Verlaufe der Reaktion intermediär entstandene Zinnoxidul ist in Gegenwart von Kalk als solches nicht beständig.

Daß K_{III} und K_{IV} einen numerischen Wert haben müssen, der von 2 nicht weit entfernt ist, läßt sich auch aus den Druckzeitkurven in Fig. 7 unserer ersten Mitteilung entnehmen. Nach einer Dauer der Reaktion von 60 Minuten ist nach Kurve I der Druck $P_{H_2O} + P_{H_2} = 65$ mm, nach Kurve II der Druck $P_{H_2O} = 21$ mm, das Verhältnis $P_{H_2}:P_{H_2O}$ also im Einklang mit unserer Vorstellung wieder rund $= 2$. Die Drucksteigerung, die in der Kurve I noch deutlich sichtbar ist, wurde in anderen Fällen oft undeutlich und es wurden sogar Fälle beobachtet, bei denen überhaupt keine Drucksteigerung mehr eintrat: wenn nämlich die Zimmertemperatur sehr niedrig war. Nach unserer Theorie für den Reaktionsmechanismus ist das leicht erklärlich; denn der Sättigungsdruck des Wassers ist dann kleiner und die Reaktion muß viel langsamer verlaufen, wie aus Kurve I der Fig. 8 unserer ersten Mitteilung ersichtlich ist.

Es sei hier noch eine Bemerkung über den Mechanismus der Reduktion von Zinnoxid durch Wasserstoff hinzugefügt. Daß diese Reduktion in zwei Stufen, nämlich vom Oxyd zum Oxydul und vom Oxydul zum Metall verlaufen sollte, ist schon sehr frühzeitig vermutet worden und auch der Gegenstand von Messungen gewesen.¹⁾ Aber daß Zinnoxidul als Zwischenprodukt wirklich auftritt, ist experimentell bis jetzt niemals bewiesen worden, weil es nie gelang, intermediär entstandenes Oxydul der sofortigen weiteren Reduktion zu entziehen. Folgender Versuch führte zum Ziel:

Ein erstes Porzellanschiffchen wurde mit Zinnoxid und Kalk beladen und zwar wurden beide Stoffe ungemischt nebeneinander geschüttet; ein zweites Porzellanschiffchen wurde in genau derselben Weise mit metallischem Zinn und Kalk gefüllt. Das erste Schiffchen wurde für sich allein bei hoher Temperatur in einer reduzierenden Atmosphäre unter Minderdruck eine gewisse Zeit erhitzt. Darauf wurde das zweite Schiffchen in derselben Apparatur ebenso behandelt.

¹⁾ K. STAMMER, Ann. 80 (1851), 243; L. WÖHLER u. O. BALTZ, l. c.

Im ersten Schiffchen hatte sich der Kalk neben dem Zinnoxid tiefgrau gefärbt, der Kalk neben dem Metall im zweiten Schiffchen war weiß geblieben. Der graue Kalk enthielt Stannit, der weiße Kalk war völlig zinnfrei: Bei der Reduktion hatte sich am Zinnoxid zunächst das Oxydul gebildet, das dann durch Verdampfung und darauffolgende Stannitbildung weiterer Reduktion entzogen worden war.

III. Gleichgewichtskonstante der Reduktion von Calciumstannat mit Kohlenoxyd

Die Versuchsreihe mit Kohlenoxyd wurde ganz ähnlich wie die mit Wasserstoff durchgeführt. Der Unterschied bestand nur darin, daß diesmal ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd von bekannter Zusammensetzung über eine äußerst dünne Schicht einer winzigen Menge von Orthostannat bei 900° C hin- und hergeleitet und daß das Gasgemisch durch Einschalten von Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Die Zusammensetzung des Gases wurde vor und nach dem Versuch ermittelt; da die Menge des untersuchten Stannates sehr klein war, so waren die beiden Werte kaum voneinander verschieden. Die experimentelle Ermittlung der Gleichgewichtskonstante ist schwieriger als beim Wasserstoff, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion mit Kohlenoxyd viel kleiner ist. Die Resultate sind ungenauer. Das Versuchsergebnis enthält die Tabelle 2.

Tabelle 2

Gleichgewicht: $\text{Ca}_2\text{SnO}_4 + \text{CO} = \text{CaSnO}_2 + \text{CaO} + \text{CO}_2$ bei 900° C

Vers.-Nr.	Volumen CO (cm ³)	Volumen CO ₂ (cm ³)	P _{CO} :P _{CO₂}	Erhitzungs-dauer (Min.)	Art des Farbumschlags
14	204,3	60,0	3,405	60	Weiß → unverändert
15	240,0	60,0	4,00	60	Weiß → unverändert
16	360,0	60,0	6,00	60	Weiß → grau
17	360,0	65,0	5,50	120	Grau → unverändert
18	360,0	72,0	5,00	120	Grau → unverändert
19	360,0	90,0	4,00	100	Grau → weiß
20	397,6	90,0	4,42	90	Weiß → unverändert
21	450,0	90,0	5,00	180	Weiß → unverändert
22	495,0	90,0	5,50	180	Weiß → schwach grau
23	495,0	93,4	5,30	630	Schwach grau → unveränd.

Die Gleichgewichtskonstante liegt nicht weit von dem numerischen Werte 5. Man kann aus diesem Werte und dem früher für das Verhältnis $P_{\text{H}_2}:P_{\text{H}_2\text{O}}$ mit 1,98 bestimmten die Gleichgewichtskonstante der Wassergasreaktion errechnen. Aber der so gewonnene Wert weicht stark von dem ab, der aus einer direkten Bestimmung hervorgeht. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Gleichgewichtskon-

stante der Wassergasreaktion aus den Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen



$$P_{\text{H}_2}:P_{\text{H}_2\text{O}} = K_{900} = 0,08^1) \text{ oder } = 0,144^2),$$

$$P_{\text{CO}}:P_{\text{CO}_2} = K_{900} = 0,22^3) \text{ oder } 0,23^2) \text{ oder } 0,29^4)$$

berechnen will. Auf den Grund dieser Abweichungen näher einzugehen, ist hier nicht beabsichtigt.

IV. Katalytische Stannatbildung und Cassiteritanalyse

Casserit gehört zu den Stoffen, die sich nur mit großer Schwierigkeit aufschließen lassen. Von den bekannten Aufschlußmethoden⁵⁾ scheint das Schmelzen mit Cyankali noch am einfachsten und sichersten zu sein; doch wird man das Arbeiten mit Cyankali gern vermeiden. Nachdem jetzt erkannt ist, daß sich Cassiterit in Gegenwart von überschüssigem Kalk sehr leicht katalytisch aufschließen läßt, und auch die physikalisch-chemischen Bedingungen, unter denen diese Reaktion vor sich geht, quantitativ untersucht sind, ist man in der Lage, diese Reaktion der Cassiteritanalyse dienstbar zu machen.

Wählt man die Erhitzungstemperatur zu 900° C, so schreitet die stannatbildende Reaktion bis zum Ende fort, wenn die Bedingungen erfüllt sind

$$1,98 > P_{\text{H}_2}:P_{\text{H}_2\text{O}} > 0,04 \text{ bzw. } 0,144,$$

$$\text{oder: } 5 > P_{\text{CO}}:P_{\text{CO}_2} > 0,06^6) \text{ „ } 0,22.^6)$$

Ist die abgeschlossene Atmosphäre nicht völlig sauerstofffrei, so muß man die Katalysatormenge entsprechend erhöhen. Die zum vollständigen Aufschluß des Cassiterits nötige Gesamtmenge des Katalysators läßt sich dann aus der im geschlossenen Gefäß befindlichen Luftmenge und den früher genannten Gleichgewichtswerten errechnen. Die Berechnung wird schwieriger wenn man es vorzieht, in einem

¹⁾ L. WÖHLER u. O. BALTZ, l. c.

²⁾ E. D. EASTMAN u. P. ROBINSON, l. c.

³⁾ W. FRÄNKEL u. D. SNIPISCHSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922), 235.

⁴⁾ T. MAEDA, Bull. Japan. Inst. Phys. Chem. Research 2 (1923), 350.

⁵⁾ Vgl. GMELIN KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl. 4, 1, S. 260.

⁶⁾ Die Grenzwerte 0,06 bzw. 0,22 sind aus dem Wassergasgleichgewicht und den Grenzwerten 0,04 bzw. 0,144 für die Konstante der Reduktion durch Wasserstoff errechnet.

Tiegel zu erhitzen, da ja der Tiegel im allgemeinen nicht luftdicht abschließen und eine unbestimmte Katalysatormenge durch Luft-sauerstoff verbraucht werden wird. Aber auch über diese Schwierigkeit kommt man hinweg, wenn man den Zutritt der Luft zur Reaktionsmasse nach Möglichkeit erschwert. Die Einzelheiten des neuen Aufschlußverfahrens sollen demnächst in der Zeitschrift für analytische Chemie veröffentlicht werden.

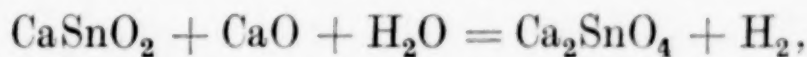
Zusammenfassung

Durch Versuche wurde ermittelt, daß:

1. Die Menge des aus dem Gemisch $\text{SnO}_2 + 7\text{CaO}$ ohne Katalysator bei 900° gebildeten Stannats immer gering ist. Von der Herkunft oder Herstellungsmethode des Zinnoxys ist sie unabhängig, wenn nur das Oxyd vor der Benutzung stark (bei etwa 1150°C) gegläht wird.

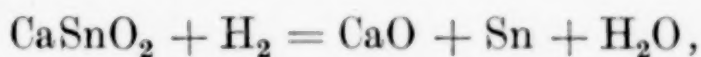
2. Die Schwärzung von weißem Dicalciumorthostannat Ca_2SnO_4 durch Reduktion mit Wasserstoff und das Weißwerden des dunklen Reduktionsproduktes durch Oxydation mit Wasserdampf bei 900°C bei demselben Grenzwert ($P_{\text{H}_2}:P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,98$) stattfinden.

3. Die Gleichgewichtskonstante der Oxydation von Calciumstannit zu Stannat in einer Atmosphäre von Wasserstoff und Wasserdampf in Gegenwart eines Überschusses von Kalk gleichfalls bei 1,98 liegt:



$$K_{900} = P_{\text{H}_2}:P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,98.$$

4. Bei der Reduktion von Stannit metallisches Zinn entsteht:

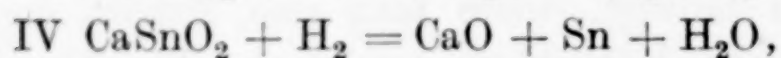
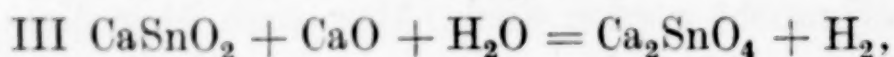
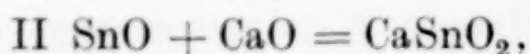


$$K_{900} = P_{\text{H}_2}:P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,98.$$

5. Die Gleichgewichtskonstante für die Reduktion von Dicalciumorthostannat in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd und Kohlenoxyd ungefähr bei 5 liegt.

6. Die Reduktion von Zinnoxid durch Wasserstoff tatsächlich in zwei Stufen verläuft und die weitere Reduktion der mittleren Reduktionsstufe (SnO) durch Gegenwart von Kalk gehemmt werden kann.

7. Der Reaktionsmechanismus der katalytischen Stannatbildung aus Zinnoxid und Kalk mit Wasserstoff als Katalysator so zu verstehen ist, daß von den Reaktionen



die ersten drei eine geschlossene Folge bilden und hintereinander laufen, solange $1,98 > P_{\text{H}_2} : P_{\text{H}_2\text{O}} > 0,04$ bzw. $0,144$ ist, und daß die vierte Reaktion sich erst im letzten Moment anschließt.

8. Schließlich wurde noch auf ein neues Aufschlußverfahren für die Analyse des Cassiterits hingewiesen, das auf der katalytischen Bildung von Stannat aus Cassiterit beruht.

Tokyo-Ookayama, *Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, Juli 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1930.